

HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

Patent number: JP2002169251
Publication date: 2002-06-14
Inventor: HIOKI TAKANORI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
 - international: G03C1/498; C09B23/00
 - european:
Application number: JP20000368802 20001204
Priority number(s): JP20000368802 20001204

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002169251

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material having high sensitivity and little dependence on system environment. **SOLUTION:** In the heat developable photosensitive material containing at least one photosensitive silver halide, a non-photosensitive organic silver salt, a reducing agent for silver ions and a binder on at least one face of the base, at least one compound having a plurality of dye chromophores is contained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-169251
(P2002-169251A)

(43) 公開日 平成14年6月14日 (2002.6.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 3	C 0 3 C 1/498	5 0 3 2 H 1 2 3
	5 0 1		5 0 1 4 H 0 5 6
// C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	M
			L

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 72 頁)

(21) 出願番号 特願2000-368802(P2000-368802)

(22) 出願日 平成12年12月4日 (2000.12.4)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 日置 孝徳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB06 AB18 AB23

AB28 BB00 BB23 CB00 CB03

4H056 CA01 CA02 CA05 CB06 CC02

CC08 CE03 DD07 DD19 DD23

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度でシステム環境依存性の少ない熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体の少なくとも一方向上に、少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、少なくとも1種の複数の色素発色団を有する化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

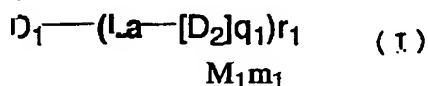
【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の色素発色団を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】 支持体の一方面上に、少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、複数の色素発色団を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項1記載の熱現像感光材料。

【請求項3】 複数の色素発色団を有する化合物が、下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱現像感光材料。

【化1】



(式中、 D_1 及び D_2 は色素発色団を表わす。L aは連結基又は単結合を表す。 q_1 及び r_1 は各々1から100までの整数を表わす。 M_1 は電荷均衡対イオンを表し、 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な数を表す。)

【請求項4】 該感光性ハロゲン化銀粒子の平均円相当径が10〜50nmであることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像感光材料に関するものである。より詳細には、本発明は、高感度で、システム環境依存性の少ない熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルムおよび写真製版用フィルムとして熱現像画像記録材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像画像記録材料によれば、溶液系の処理化学薬品を必要とせず、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】一般の画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】一方、有機銀塩を利用した熱現像画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号明細

書、同3457075号明細書およびD. クロスタボーア(Klosterboer)著「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセシズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、J. スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第9章、第279頁、1989年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例えば、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例えば、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温(例えば80℃以上)に加熱し、還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。このような熱現像感光材料は、米国特許2910377号明細書、特公昭43-4924号公報などを含む多くの文献に開示されている。

【0005】また、従来から、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化のために多大な努力がなされてきた。ハロゲン化銀写真乳剤においては、ハロゲン化銀粒子表面に吸着した増感色素が感光材料に入射した光を吸収し、その光エネルギーをハロゲン化銀粒子に伝達することによって感光性が得られる。したがって、ハロゲン化銀の分光増感においては、ハロゲン化銀粒子単位粒子表面積当たりの光吸収率を増加させることによってハロゲン化銀へ伝達される光エネルギーを増大させることができ、分光感度の高感度化が達成されと考えられる。ハロゲン化銀粒子表面の光吸収率を向上させるためには、単位粒子表面積当たりの分光増感色素の吸着量を増加させればよい。しかし、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着量には限界があり、単層飽和吸着(すなわち1層吸着)より多くの色素発色団を吸着させるのは困難である。従って、分光増感領域における個々のハロゲン化銀粒子の入射光量子の吸収率は未だ低いのが現状である。

【0006】これらの点を解決する方法として提案されたものを以下に述べる。ピー・ビー・ギルマン・ジュニア(P. B. Gilman, Jr.)らは、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photographic Science and Engineering)第20巻3号、第97頁(1976年)において、1層目にカチオン色素を吸着させ、さらに2層目にアニオン色素を静電力を用いて吸着させることを開示した。ジー・ビー・バード(G. B. Bird)らは米国特許3,622,316号明細書において、複数の色素をハロゲン化銀に多層吸着させ、フェルスター(Forster)型励起エネルギー移動の寄与によって増感させることを開示した。

【0007】杉本らは、特開昭63-138341号公報、及び同64-84244号公報において、発光性色素からのエネルギー移動による分光増感を行うことを開示した。アール・スタイガー (R. Steiger) らは、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 第27巻2号、第59頁 (1983年) において、ゼラチン置換シアニン色素からの、エネルギー移動による分光増感を試みたことを開示した。池川らは、特開昭61-251842号公報において、シクロデキストリン置換色素からのエネルギー移動による分光増感を行うことを開示した。

【0008】共有結合で連結されているが共役していない別々の2つの発色団を有する連結色素については、例えば米国特許2,393,351号明細書、同2,425,772号明細書、同2,518,732号明細書、同2,521,944号明細書、同2,592,196号明細書、欧州特許第565,083号明細書などに記載されている。しかし、これらは光吸収率向上を狙ったものではなかった。積極的に光吸収率向上を狙ったものとして、ジー・ビー・バード (G. B. Bird)、エー・エル・ボロー (A. L. Borror) らは米国特許3,622,317号明細書及び同3,976,493号明細書において、複数のシアニン発色団を有する連結型増感色素分子をハロゲン化銀粒子に吸着させて光吸収率を増加させ、エネルギー移動の寄与によって増感を図った。鶴飼、岡崎、杉本は特開昭64-91134号公報において、少なくとも2個のスルホ基及び／又はカルボキシル基を含む実質的に非吸着性のシアニン、メロシアニン、およびヘミシアニン色素のうち少なくとも1つを、ハロゲン化銀に吸着されうる分光増感色素に結合させることを提案した。

【0009】また、エル・シー・ビシュワカルマ (L. C. Vishwakarma) は特開平6-57235号公報において、2つの色素の脱水縮合反応によって、連結色素を合成する方法を示した。さらに、特開平6-27578号公報において、モノメチンシアニンとペンタメチンオキソノールの連結色素が赤感性を有することを示したが、この場合オキソノールの発光とシアニンの吸収の重なりがなく、色素間でのフェルスター型の励起エネルギー移動による分光増感は起こらず、連結されたオキソノールの集光作用による高感度化は望めない。また、リチャード・パートンは、欧州特許公開第0985964A1号公報、欧州特許公開第0985965A1号公報、欧州特許公開第0985966A1号公報、欧州特許公開第0985965A1号公報において、カチオン性の色素とアニオン性の色素とを組み合わせることで多層吸着せしめ、二層目色素から一層目色素へのエネルギー移動による高感化を試みた。

【0010】しかしこれらの方法では、実際にはハロゲン化銀粒子表面上に増感色素が多層吸着する程度は不十分で、ハロゲン化銀粒子単位粒子表面積当たりの光吸収率を十分に増加させることはできておらず、十分な高感度化もできていないのが現状である。このため、実質的に有効な増感色素の多層吸着を実現することが求められていた。従来から、これらの熱現像感光材料に使用するハロゲン化銀の分光増感色素として数多くのものが用いられており、高感度化のために多大な努力がなされてきた。しかし、感度については依然十分に満足できるものではなく、さらなる向上が求められていた。さらに、システムがおかれている環境の湿度や温度などの変動があっても、出力される画像濃度が安定に出力されることも必要とされていたが、従来、十分に満足できるものはなく、さらなる向上が求められていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した従来技術の問題点を解消することを解決すべき課題とした。即ち、本発明は、高感度でカブリが少ない熱現像感光材料を提供することを課題とした。さらに、本発明は、システムがおかれている環境の湿度や温度などの環境変動に対して安定な出力濃度を与える熱現像感光材料を提供することも課題とした。

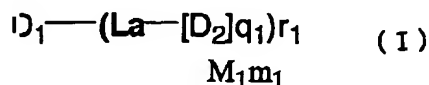
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、複数の色素発色団を有する化合物を用いることにより、所望の効果を有する熱現像感光材料が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0013】すなわち本発明によれば、複数の色素発色団を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする熱現像感光材料が提供される。好ましくは、本発明によれば、支持体の一方面上に、少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、複数の色素発色団を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする熱現像感光材料が提供される。

【0014】好ましくは、複数の色素発色団を有する化合物は、下記一般式 (I) で表される化合物である。

【化2】



(式中、 D_1 及び D_2 は色素発色団を表わす。Laは連結基又は単結合を表す。 q_1 及び r_1 は各々1から100までの整数を表わす。 M_1 は電荷均衡対イオンを表し、 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な数を表す。) 好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子の平均円相当径は10～50nmである。

【0015】さらに本発明の熱現像感光材料は、上記の他に以下の態様のものが好ましい。

(1) 感光性ハロゲン化銀粒子がテルル増感されている熱現像感光材料。

(2) 感光性ハロゲン化銀粒子表面上に、複数の色素発色団を有する化合物が多層吸着している、熱現像感光材料。

(3) 分光吸収極大波長が500nm未満で光吸収強度が60以上、または分光吸収極大波長が500nm以上で光吸収強度が100以上であるハロゲン化銀粒子を含む熱現像感光材料。

(4) ハロゲン化銀粒子の増感色素による分光吸収率の最大値を A_{max} としたとき、 A_{max} の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下である、熱現像感光材料。

【0016】(5) ハロゲン化銀粒子の増感色素による分光感度の最大値を S_{max} としたとき、 S_{max} の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下である、熱現像感光材料。

(6) 感光性ハロゲン化銀粒子の1層目の増感色素による分光吸収率の最大値を $A1_{max}$ 、2層目以降の増感色素による分光吸収率の最大値を $A2_{max}$ 、ハロゲン化銀粒子の1層目の増感色素による分光感度の最大値を $S1_{max}$ 、2層目以降の増感色素による分光感度の最大値を $S2_{max}$ としたとき、 $A1_{max}$ 及び $A2_{max}$ または $S1_{max}$ 及び $S2_{max}$ が、400～500nm、又は500～600nm、又は600～700nm、又は700～1000nmの範囲にある、熱現像感光材料。

【0017】(7) A_{max} または S_{max} の50%の分光吸収率を示す最も長波長が460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmの範囲である、熱現像感光材料。

(8) ハロゲン化銀粒子において、二層目以降の増感色素の励起エネルギーが一層目色素へ、効率10%以上でエネルギー移動する、熱現像感光材料。

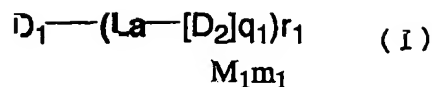
(9) ハロゲン化銀粒子において、一層目の増感色素と二層目以降の増感色素がともにJバンド吸収を示す、熱現像感光材料。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本発明においては、複数の色素発色団を有する化合物（以下、連結色素と称することがある）を用いる。本発明において好ましい連結色素としては、下記一般式(1)で表される化合物である。

【0019】

【化3】



【0020】(式中、 D_1 及び D_2 は色素発色団を表わす。 La は連結基又は単結合を表す。 q_1 及び r_1 は各々1から100までの整数を表わす。 M_1 は電荷均衡対イオンを表し、 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な数を表す。)

【0021】まず、本発明に用いられる基などについて詳細に説明する。本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていてもよいことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも含まれる。

【0022】このような置換基をWとすると、Wで示される置換基としては、いかなるものでもよく、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基〔アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基およびトリシクロアルキル基を含む）、また、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、も含むこととする〕、アリール基、複素環基（ヘテロ環基とも称する）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスフォ基（又はホスホ基とも称する）、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基、ホスファート基、スルファート基、その他の公知の置換基などが例として挙げられる。

【0023】更に詳しくは、Wは、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）；アルキル基〔具体的には、(1)アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソ

プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル)、ビスシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル)、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)はこのような概念のアルキル基を表すが、さらにアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。)、(2)アルケニル基[直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、アレニル、ゲラニル、オレイル)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビスシクロアルケニル基(置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個有するビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル)を包含するものである。]、並びに(3)アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)が挙げられる];

【0024】アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル);複素環基(好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族性もしくは非芳香族性の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、なお、1-メチル-2-ピリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でもよい。);シアノ基;ヒドロキシル基;ニトロ基;カルボキシ基;アルコキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、te

rt-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ);アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ);シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ);ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ);アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ヒバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ);

【0025】カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ、N、N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N、N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ);アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、tert-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ);アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)

【0026】アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ);アンモニオ基(好ましくはアンモニオ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル、アリール、ヘテロ環が置換したアンモニオ基、例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ);アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ヒバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ);アミノ

カルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N、N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N、N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）；

【0027】アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ）；アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-（n-オクチルオキシ）-フェノキシカルボニルアミノ）；スルファモイルアミノ基（好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N、N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ）；アルキル及びアリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ）；

【0028】メルカプト基；アルキルチオ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ）；アリールチオ基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ）；ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ）；スルファモイル基（好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-（3-オクタデシルオキシプロピル）スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-（N'-フェニルカルバモイル）スルファモイル）；

【0029】スルホ基；アルキル及びアリールスルフィニル基（好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル）；アルキル及び

アリールスルホニル基（好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル）；

【0030】アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ヒバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル）；アリールオキシカルボニル基（好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル）；アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル）；

【0031】カルバモイル基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N、N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-（メチルスルホニル）カルバモイル）；アリール及びヘテロ環アゾ基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ）；イミド基（好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド）；ホスフィノ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）；ホスフィニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル）；

【0032】ホスフィニルオキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）；ホスフィニルアミノ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）；ホスフォ基；シリル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリ

メチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)；ヒドラジノ基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のヒドラジノ基、例えば、トリメチルヒドラジノ)；ウレイド基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のウレイド基、例えばN,N-ジメチルウレイド)を表わす。

【0033】また、2つのWが共同して環(芳香族又は非芳香族の炭化水素環又は複素環であり、これらはさらに組み合わされて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、キノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサントレン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、フェナジン環などが挙げられる)が縮合した構造をとることもできる。

【0034】上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に下記の基で置換されているもよい。そのような置換基の例としては、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基(スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基)、 $-\text{CONHCO}-$ 基(カルボニルカルバモイル基)、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基(スルホニルスルファモイル基)が挙げられる。より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセチルアミノスルホニル)、アリールカルボニルアミノスルホニル基(例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基)、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル)、アリールスルホニルアミノカルボニル基(例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル)が挙げられる。

【0035】本発明における、複数の色素発色団を有する化合物としては、共有結合で複数の色素発色団が連結された化合物であれば、いかなるものでもよいが好ましくは一般式(I)で表される化合物である。次に、一般式(I)で表される構造式中の色素発色団 D_1 及び D_2 について説明する。一般式(I)において、 D_1 及び D_2 で表わされる色素発色団としてはいかなるものでもよいが、例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチ

ン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレン色素、フルギド色素、ベリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロベリレン色素、ボルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素が挙げられる。

【0036】好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素などのポリメチン発色団が挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、オキソノール色素、ロダシアニン色素であり、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素であり、特に好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0037】これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。好ましい色素の一般式としては、米国特許第5,994,051号明細書第32~36頁記載の一般式、および米国特許5,747,236号明細書第30~34頁記載の一般式が挙げられる。また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号明細書第21~22欄の(XI)、(XI1)、(XI11)に示されているもの(ただし、n12、n15、n17、n18の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下))が挙げられる。

【0038】一般式(I)の D_1 と D_2 は同一であってもよいが、好ましくは異なる場合である。 D_1 と D_2 は異なる場合の方が以下に示すように多層吸着する上で好ましい。本発明において、一般式(I)で表される連結色素がハロゲン化銀粒子に吸着した場合には、 D_1 はハロゲ

ン化銀に吸着し、 D_2 はハロゲン化銀に直接吸着していない発色団であることが好ましい。すなわち、 D_2 のハロゲン化銀粒子への吸着力は D_1 よりも弱い方が好ましい。さらに、ハロゲン化銀粒子への吸着力の序列は、 $D_1 > La > D_2$ となっている場合が最も好ましい。上記のように、 D_1 はハロゲン化銀粒子への吸着性を有する増感色素部分であることが好ましいが、物理吸着または化学吸着のいずれによって吸着させても構わない。 D_2 はハロゲン化銀粒子への吸着性が弱く、また発光性色素の場合が好ましい。発光性色素の種類としては色素レーザー用に使用される色素の骨格構造を有するものが好ましい。これらはたとえば、前田三男、レーザー研究、第8巻、694頁、803頁、958頁(1980年)及び第9巻、85頁(1981年)、及びF. Schaefer著、「Dye Lasers」、Springer(1973年)の中に整理されている。

【0039】さらに、 D_1 のハロゲン化銀写真感光材料中における吸収極大波長が D_2 の吸収極大波長よりも長波長であることが好ましい。さらに、 D_2 の発光が D_1 の吸収と重なることが好ましい。また、 D_1 はJ-会合体を形成した方が好ましい。さらに、一般式(I)で表される連結色素が所望の波長範囲に吸収および分光感度を有するためには、 D_2 もJ-会合体を形成していることが好ましい。 D_1 と D_2 の還元電位及び酸化電位はいかなるものでもよいが、 D_1 の還元電位が D_2 の還元電位の値から0.2Vを引いた値よりも大きいことが好ましい。

【0040】次に、一般式(I)におけるLaについて説明する。Laは連結基(好ましくは2価の連結基)または単結合を表す。この連結基は、好ましくは炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子又は原子団からなる。好ましくはアルキレン基(例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン)、アリーレン基(例えばフェニレン、ナフチレン)、アルケニレン基(例えば、エテニレン、プロベニレン)、アルキニレン基(例えば、エチニレン、プロビニレン)、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、 $-N(Va)-$ (Vaは水素原子又は一価の置換基を表す。一価の置換基としては前述のWが挙げられる。)、複素環2価基(例えば、6-クロロ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル基、ピリミジン-2,4-ジイル基、キノキサリン-2,3-ジイル基)を1つまたはそれ以上組み合わせで構成される炭素数0以上100以下、好ましくは炭素

数1以上20以下の連結基を表す。

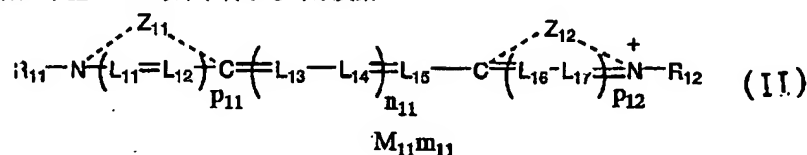
【0041】上記の連結基は、更に前述のWで表わされる置換基を有してもよい。また、これらの連結基は環(芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、又は複素環)を含有してもよい。Laは更に好ましくは、炭素数1以上10以下のアルキレン基(例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン)、炭素数6以上10以下のアリーレン基(例えばフェニレン、ナフチレン)、炭素数2以上10以下のアルケニレン基(例えば、エテニレン、プロベニレン)、炭素数2以上10以下のアルキニレン基(例えば、エチニレン、プロビニレン)、エーテル基、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上10以下の2価の連結基である。これらは、前述のWで置換されていてもよい。

【0042】Laはスルーボンド(through-bond)相互作用によりエネルギー移動または電子移動を行ってもよい連結基である。スルーボンド相互作用にはトンネル相互作用、超交換(super-exchange)相互作用などがあるが、中でも超交換相互作用に基づくスルーボンド相互作用が好ましい。スルーボンド相互作用及び超交換相互作用は、シャマイ・スペイサー(Shammai Speiser)著、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第96巻、第1960-1963頁、1996年で定義されている相互作用である。このような相互作用によりエネルギー移動または電子移動する連結基としては、シャマイ・スペイサー(Shammai Speiser)著、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第96巻、第1967-1969頁、1996年に記載のものが好ましい。

【0043】次に、一般式(I)における、 q_1 及び r_1 について説明する。 q_1 及び r_1 は各々1~100の整数を表わし、好ましくは1~5の整数であり、さらに好ましくは1~2の整数であり、特に好ましくは1である。 q_1 及び r_1 が2以上の場合に含まれる、複数のLa及び D_2 はそれぞれ相異なる連結基及び色素発色団であってもよい。一般式(I)の連結色素は、全体で-1以下の電荷を有することが好ましく、さらに好ましくは-1の電荷を有する場合である。さらに好ましくは、一般式(I)において、 D_1 及び D_2 がそれぞれ独立に下記一般式(I)、(II)、(IV)又は(V)で表されるメチン色素の場合である。

【0044】

【化4】

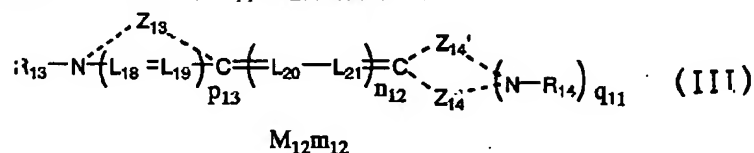


【0045】一般式(II)において、 L_{11} 、 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{14} 、 L_{15} 、 L_{16} 及び L_{17} はメチン基を表す。 p_{11} 及び p_{12} は0または1を表す。 n_{11} は0、1、2、3または4を表す。 Z_{11} 及び Z_{12} は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、これら Z_{11} 及び Z_{12} に環が縮環していてもよい。 M_{11} は電荷均衡対イオ

ンを表し、 m_{11} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。 R_{11} 及び R_{12} は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表す。

【0046】

【化5】

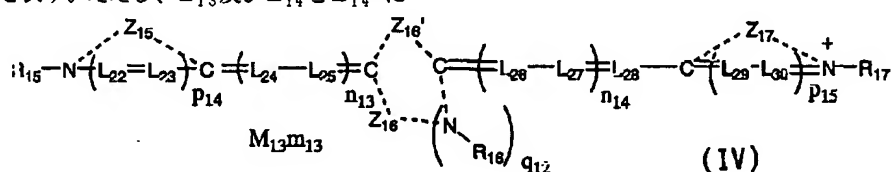


【0047】一般式(III)において、 L_{18} 、 L_{19} 、 L_{20} 及び L_{21} はメチン基を表す。 p_{13} は0又は1を表す。 q_{11} は0又は1を表す。 n_{12} は0、1、2、3又は4を表す。 Z_{13} は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 Z_{14} と Z_{14}' は $(\text{N}-\text{R}_{14})_{\text{q}_{11}}$ と一緒になって複素環又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、 Z_{13} 及び Z_{14} と Z_{14}' に

環が縮環していてもよい。 M_{12} は電荷均衡対イオンを表し、 m_{12} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。 R_{13} 及び R_{14} は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表す。

【0048】

【化6】

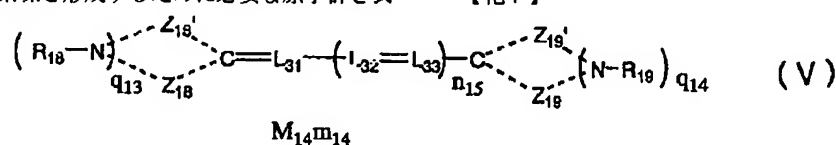


【0049】一般式(IV)において、 L_{22} 、 L_{23} 、 L_{24} 、 L_{25} 、 L_{26} 、 L_{27} 、 L_{28} 、 L_{29} 及び L_{30} はメチン基を表す。 p_{14} 及び p_{15} は0又は1を表す。 q_{12} は0又は1を表す。 n_{13} 及び n_{14} は0、1、2、3又は4を表す。 Z_{15} 及び Z_{17} は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 Z_{16} と Z_{16}' は $(\text{N}-\text{R}_{16})_{\text{q}_{12}}$ と一緒になって複素環を形成するために必要な原子群を表

す。ただし、 Z_{15} 、 Z_{16} と Z_{16}' 及び Z_{17} に環が縮環していてもよい。 M_{13} は電荷均衡対イオンを表し、 m_{13} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。 R_{15} 、 R_{16} 及び R_{17} は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表す。

【0050】

【化7】



【0051】一般式(V)において、 L_{31} 、 L_{32} 及び L_{33} はメチン基を表す。 q_{13} 及び q_{14} は0又は1を表す。 n_{15} は0、1、2、3又は4を表す。 Z_{18} と Z_{18}' は $(\text{N}-\text{R}_{18})_{\text{q}_{13}}$ と一緒になって、及び Z_{19} と Z_{19}' は $(\text{N}-\text{R}_{19})_{\text{q}_{14}}$ と一緒になって、複素環又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、 Z_{18} と Z_{18}' 、及び Z_{19} と Z_{19}' に環が縮環していてもよい。 M_{14} は電荷均衡対イオンを表し、 m_{14} は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。 R_{18} 及び R_{19} は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表す。

【0052】一般式(I)のD₁として好ましくは、上記の一般式(II)、(III)、(IV)で表わされるメチン色素の場合であり、さらに好ましくは一般式(II)で表わされる

メチン色素の場合である。一般式(I)のD₂として好ましくは、上記の一般式(II)、(III)、(V)で表わされるメチン色素の場合であり、さらに好ましくは一般式(II)または(III)で表わされるメチン色素の場合であり、特に好ましくは一般式(II)で表わされるメチン色素の場合である。以下、一般式(I)、(II)、(III)、(IV)及び(V)で表されるメチン化合物について詳細に説明する。一般式(II)、(III)、(IV)及び(V)において、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{15} 及び Z_{17} は含窒素複素環、好ましくは5又は6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していてもよい。これらに縮環する環としては、芳香族環又は非芳香族環いずれでもよい。好ましくは芳香族環であり、例えばベンゼン環、ナフタレン環などの炭化水素芳香族

環や、ピラジン環、チオフェン環などの複素芳香族環が挙げられる。

【0053】含窒素複素環としてはチアゾリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば3, 3-ジメチルインドレニン）、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ〔4, 5-b〕キノザリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核などを挙げることができるが、好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば3, 3-ジメチルインドレニン）、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核であり、さらに好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば3, 3-ジメチルインドレニン）、ベンゾイミダゾール核であり、特に好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核であり、最も好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核である。

【0054】これらには、前述のWで表される置換基及び環が置換していても縮合していてもよい。好ましいものは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、芳香環縮合、スルホ基、カルボキシル基及びヒドロキシル基である。 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{15} 及び Z_{17} によって形成される複素環の具体例としては、米国特許第5, 340, 694号明細書第23～24欄の Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{14} 及び Z_{16} の例として挙げられているものと同等なものが挙げられる。一般式(II)、(III)または(IV)で表されるメチン色素が、一般式(I)中の D_1 で表される発色団を表すとき、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{15} 及び Z_{17} 上の置換基Wとして、さらに好ましくはハロゲン原子、芳香族基及び芳香環縮合である。一般式(I)、(III)または(IV)で表されるメチン色素が、一般式(I)中の D_2 で表される発色団を表すとき、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{15} 及び Z_{17} 上の置換基Wとして、さらに好ましくは酸基である。

【0055】次に酸基について説明する。酸基とは、解離性プロトンに有する基である。具体的には、例えばスルホ基、カルボキシル基、スルファト基、 $-\text{CONHSO}_2$ -基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-\text{CONHCO}-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2$ -基（スルホニルスルファモイル基）、スルホンアミド基、スルファモイル

基、ホスファト基、ホスホノ基、ボロン酸基、フェノール性水酸基など、これらの pKa と周りの pH によっては、プロトンが解離する基が挙げられる。例えば $\text{pH}5\sim 11$ の間で90%以上解離することが可能なプロトン解離性酸性基が好ましい。酸基としてさらに好ましくは、スルホ基、カルボキシル基、 $-\text{CONHSO}_2$ -基、 $-\text{CONHCO}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2$ -基であり、特に好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、最も好ましくはスルホ基である。

【0056】 Z_{14} と Z_{14}' と $(\text{N}-\text{R}_{14})_{q_{11}}$ 、 Z_{18} と Z_{18}' と $(\text{N}-\text{R}_{18})_{q_{13}}$ 、及び Z_{19} と Z_{19}' と $(\text{N}-\text{R}_{19})_{q_{14}}$ はそれぞれ一緒になって、複素環又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。複素環（好ましくは5又は6員の複素環）としてはいかなるものでもよいが、酸性核が好ましい。次に、酸性核及び非環式の酸性末端基について説明する。酸性核及び非環式の酸性末端基は、いかなる一般のメロシアニン色素の酸性核及び非環式の酸性末端基の形をとることもできる。好ましい形において Z_{14} 、 Z_{18} 、 Z_{19} は、チオカルボニル基、カルボニル基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、さらに好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基である。 Z_{14}' 、 Z_{18}' 、 Z_{19}' は酸性核及び非環式の酸性末端基を形成するために必要な残りの原子群を表す。非環式の酸性末端基を形成する場合は、好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基などである。

【0057】 q_{11} 、 q_{13} 、及び q_{14} は0又は1であるが、好ましくは1である。ここでいう酸性核及び非環式の酸性末端基は、例えばジェイムス(James)編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」(The Theory of the Photographic Process)第4版、マクミラン出版社、1977年、198～200頁に記載されている。ここでは、非環式の酸性末端基とは、酸性すなわち電子受容性の末端基のうち、環を形成しないものを意味することとする。酸性核及び非環式の酸性末端基は、具体的には、米国特許第3, 567, 719号明細書、第3, 575, 869号明細書、第3, 804, 634号明細書、第3, 837, 862号明細書、第4, 002, 480号明細書、第4, 925, 777号明細書、特開平3-167546号公報、米国特許第5, 994, 051号明細書、米国特許5, 747, 236号明細書などに記載されているものが挙げられる。

【0058】酸性核は、炭素、窒素及び／又はカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル）原子からなる複素環（好ましくは5員又は6員の含窒素複素環）を形成するのが好ましく、さらに好ましくは炭素、窒素及び／又はカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン及びテルル）原子からなる5員又は6員の含窒素複

素環を形成するときである。具体的には、例えば次の核が挙げられる。2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリン-3, 5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 5-ジオン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリン-4-オン、チアゾリン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリン-2, 4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキソ、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5, 7-ジオキソ-6, 7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ピリミジン、シクロヘキサン-1, 3-ジオン、3, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2, 4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1, 2-a]ピリミジン-1, 3-ジオン、ピラゾロ[1, 5-b]キナゾロン、ピラゾロ[1, 5-a]ベンゾイミダゾール、ピラゾロピリドン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-2, 4-ジオン、3-オキソ-2, 3-ジヒドロベンゾ[d]チオフエン-1, 1-ジオキサイド、3-ジシアノメチン-2, 3-ジヒドロベンゾ[d]チオフエン-1, 1-ジオキサイドの核。

【0059】さらに、これらの核を形成しているカルボニル基もしくはチオカルボニル基を、酸性核の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核、及び、非環式の酸性末端基の原料となるケトメチレンやシアノメチレンなどの構造を有する活性メチレン化合物の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核。これらの酸性核及び非環式の酸性末端基には、前述の置換基Vで示した置換基又は環が置換していても、縮環していてもよい。

【0060】 Z_{14} と $Z_{14'}$ と $(N-R_{14})q_{11}$ 、 Z_{18} と $Z_{18'}$ と $(N-R_{18})q_{13}$ 、及び Z_{19} と $Z_{19'}$ と $(N-R_{19})q_{14}$ として好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、チアゾリン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリン-2, 4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。

【0061】一般式(III)または(V)で表されるメチン色素が、一般式(I)中の D_1 で表される発色団を表す場合は、特に好ましくは2-または4-チオヒダントイ

ン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンである。一般式(III)または(V)で表されるメチン色素が、一般式(I)中の D_2 で表される発色団を表す場合は、特に好ましくはバルビツール酸である。 Z_{16} と $Z_{16'}$ と $(N-R_{16})q_{12}$ によって形成される複素環としては、前述の Z_{14} と $Z_{14'}$ と $(N-R_{14})q_{11}$ 、 Z_{18} と $Z_{18'}$ と $(N-R_{18})q_{13}$ 、及び Z_{19} と $Z_{19'}$ と $(N-R_{19})q_{14}$ の複素環の説明で述べたものと同じものが挙げられる。好ましくは前述の Z_{14} と $Z_{14'}$ と $(N-R_{14})q_{11}$ 、 Z_{18} と $Z_{18'}$ と $(N-R_{18})q_{13}$ 、及び Z_{19} と $Z_{19'}$ と $(N-R_{19})q_{14}$ の複素環の説明で述べた酸性核からオキソ基又はチオオキソ基を除いたものである。さらに好ましくは、前述の Z_{14} と $Z_{14'}$ と $(N-R_{14})q_{11}$ 、 Z_{18} と $Z_{18'}$ と $(N-R_{18})q_{13}$ 、及び Z_{19} と $Z_{19'}$ と $(N-R_{19})q_{14}$ の具体的として挙げた酸性核からオキソ基又はチオオキソ基を除いたものである。さらに好ましくはヒダントイン、2-または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、チアゾリン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリン-2, 4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは、ヒダントイン、2-または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオオキソ基を除いたものであり、最も好ましくは2-または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基又はチオオキソ基を除いたものである。

【0062】 q_{12} は0又は1であるが、好ましくは1である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} は水素原子、アルキル基、アリール基、及び複素環基であり、好ましくはアルキル基、アリール基及び複素環基である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} として表されるアルキル基、アリール基及び複素環基として、具体的には、例えば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル)、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基(例えば置換基として前述のWが置換したアルキル基が挙げられる。特に、上述した酸基を有するアルキル基が好ましい。好ましくはアラルキル基(例えばベンジル、2-フェニルエチル)、不飽和炭化水素基(例えばアリル基、ビニル基、すなわち、ここでは置換アルキル基にアルケニル基、アルキニル基も含まれることとする。)、ヒドロキシアルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル)、カルボキシアルキル基(例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチ

ル、カルボキシメチル)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル)、アリーロキシアルキル基(例えば2-フェノキシエチル、2-(1-ナフトキシ)エチル)、アルコキシカルボニルアルキル基(例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル)、アリーロキシカルボニルアルキル基(例えば3-フェノキシカルボニルプロピル)、アシルオキシアルキル基(例えば2-アセチルオキシエチル)、アシルアルキル基(例えば2-アセチルエチル)、カルバモイルアルキル基(例えば2-モルホリノカルボニルエチル)、スルファモイルアルキル基(例えばN、N-ジメチルスルファモイルメチル)、スルホアルキル基(例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル)、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基(例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル)、複素環置換アルキル基(例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル、テトラヒドロフルフリル)、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基(例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基)、アシルカルバモイルアルキル基(例えばアセチルカルバモイルメチル基)、アシルスルファモイルアルキル基(例えばアセチルスルファモイルメチル基)、アルキルスルホニルスルファモイルアルキル基(例えばメタンスルホニルスルファモイルメチル基)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の無置換アリール基(例えばフェニル基、1-ナフトル基)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の置換アリール基(例えば置換基の例として挙げた前述のWが置換したアリール基が挙げられる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基などが挙げられる。)、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の無置換複素環基(例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジリル、2-ピリミジリル、3-ピラジリル、2-(1,3,5-トリアゾリル)、3-(1,2,4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の置換複素環基(例えば置換基の例として挙げた前述のWが置換した複素環基が挙げられる。具体的には5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ピリジル基などが挙げられる。))が挙げられる。

【0063】一般式(II)、(III)、(IV)または(V)

で表されるメチン色素が、一般式(I)中のD₁で表される発色団を表すとき、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈及びR₁₉で表される置換基として、好ましくは無置換アルキル基又は置換アルキル基であり、置換アルキル基として好ましくは上述の酸基を有するアルキル基である。酸基として、好ましくはスルホ基、カルボキシル基、-CONHSO₂-基、-CONHCO-基、-SO₂NHSO₂-基であり、特に好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、最も好ましくはスルホ基である。一般式(II)、(III)、(IV)または(V)で表されるメチン色素が、一般式(I)中のD₂で表される発色団を表すとき、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈及びR₁₉で表される置換基として好ましくは、無置換アルキル基又は置換アルキル基であり、さらに好ましくは上述の酸基を有するアルキル基である。酸基として、好ましくはスルホ基、カルボキシル基、-CONHSO₂-基、-CONHCO-基、-SO₂NHSO₂-基であり、特に好ましくは、スルホ基、カルボキシル基であり、最も好ましくはスルホ基である。

【0064】L₁₁、L₁₂、L₁₃、L₁₄、L₁₅、L₁₆、L₁₇、L₁₈、L₁₉、L₂₀、L₂₁、L₂₂、L₂₃、L₂₄、L₂₅、L₂₆、L₂₇、L₂₈、L₂₉、L₃₀、L₃₁、L₃₂及びL₃₃は、それぞれ独立にメチン基を表す。L₁~L₃₃で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては前述のWが挙げられる。例えば、置換又は無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、特に好ましくは炭素数1から5のアルキル基(例えば、メチル、エチル、2-カルボキシエチル)、置換または無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、更に好ましくは炭素数6から10のアリール基(例えばフェニル、o-カルボキシフェニル)、置換または無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、更に好ましくは炭素数6から10の複素環基(例えばN、N-ジメチルバルビツール酸基)、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ)、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、更に好ましくは炭素数4から10のアミノ基(例えばメチルアミノ、N、N-ジメチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基(例えばフェニルチオ、p-メチルフェニルチオ)などが挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよく、もしくはZ₁₁~Z₁₉、R₁₁~R₁₉と共に環を形成することもできる。

【0065】 L_{11} 、 L_{12} 、 L_{16} 、 L_{17} 、 L_{18} 、 L_{19} 、 L_{22} 、 L_{23} 、 L_{29} 及び L_{30} として好ましくは、無置換メチン基である。 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} 、 n_{14} 及び n_{15} はそれぞれ独立に0、1、2、3または4を表す。好ましくは0、1、2、3であり、更に好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは0、1である。 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} 、 n_{14} 及び n_{15} が2以上の時、メチン基が繰り返されるが、これらのメチン基は互いに同一である必要はない。 p_{11} 、 p_{12} 、 p_{13} 、 p_{14} 及び p_{15} は、それぞれ独立に0または1を表す。好ましくは0である。

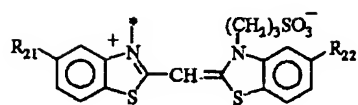
【0066】 M_1 、 M_{11} 、 M_{12} 、 M_{13} 及び M_{14} は色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン(H^+)、アルカリ金属イオン(例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えば、カルシウムイオン)などの無機陽イオン、アンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、テトラアルギルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムイオン)などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってよく、ハロゲン陰イオン(例えば、フッ素イ

オン、塩素イオン、ヨウ素イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1, 3-ベンゼンスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよい。また、 CO_2^- 、 SO_3^- は対イオンとして水素イオンを有するときは CO_2H 、 SO_3H と表記することも可能である。

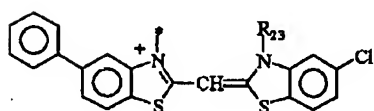
【0067】 m_1 、 m_{11} 、 m_{12} 、 m_{13} 及び m_{14} は、分子の電荷を均衡させるのに必要な0以上の数を表し、好ましくは0~4の数であり、さらに好ましくは0~1の数であり、分子内で塩を形成する場合には0である。次に、上記の発明の実施の形態の説明で詳細に述べた、特に好ましい色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。先ず、本発明における一般式(I)の残基 D_1 の具体例を示す。

【0068】

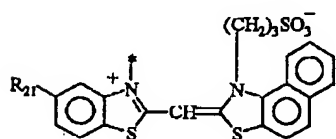
【化8】

残基D₁の例

	R ₂₁	R ₂₂
DA-1	-Ph	-Cl
DA-2	-Cl	-Cl
DA-3	-Ph	-Ph
DA-4	-Cl	-H
DA-5		-Cl

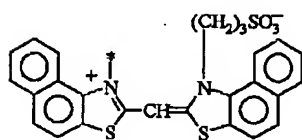


	R ₂₃
DA-6	$-(CH_2)_4SO_3^-$
DA-7	$-(CH_2)_7Cl(CH_2)SO_3^-$
DA-8	$-C_2H_5$

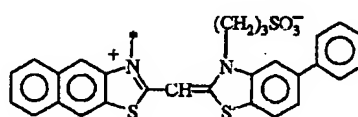


	R ₂₁
DA-9	-Cl
DA-10	$-OCH_3$

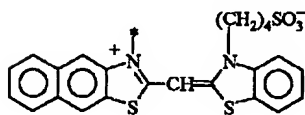
DA-11



DA-12



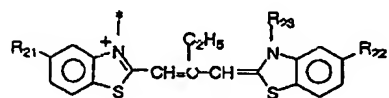
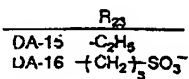
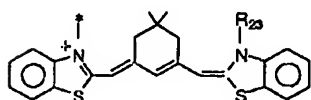
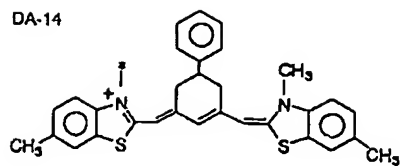
DA-13



【0069】

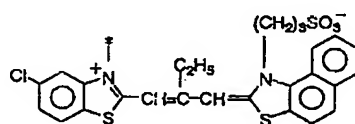
【化9】

DA-14

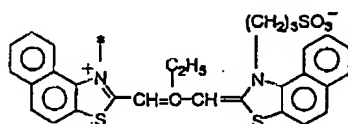


	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃
DA-17	-Cl	-Cl	-(CH ₂) ₅ SO ₃ ⁻
DA-18	-CH ₃	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ SO ₃ ⁻
DA-19	-Cl	-Cl	-CH ₂ CONH-(CH ₂) ₅ SO ₃ ⁻
DA-20	-Cl	-Cl	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ ⁻

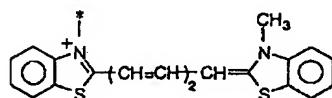
DA-21



DA-22

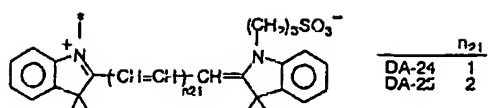


DA-23



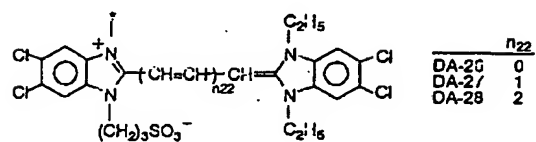
【0070】

【化10】

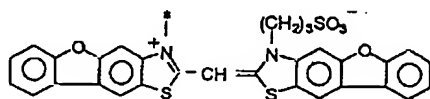


【0071】

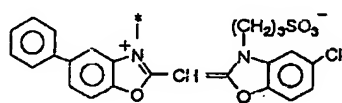
【化11】



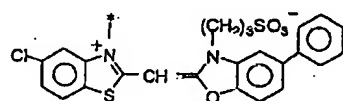
DA-29



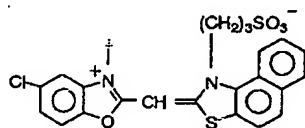
DA-30



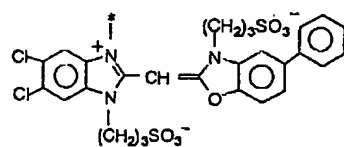
DA-31

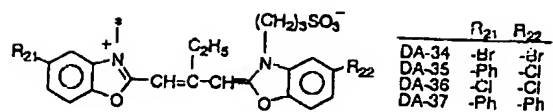


DA-32

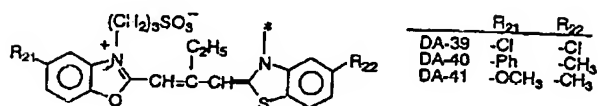
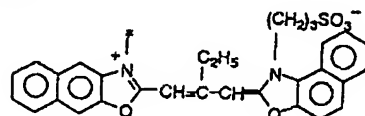


DA-33

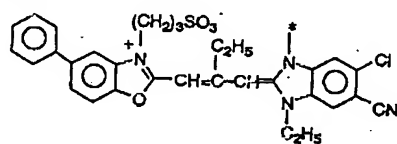




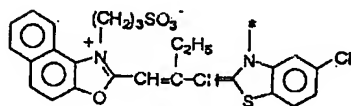
DA-38



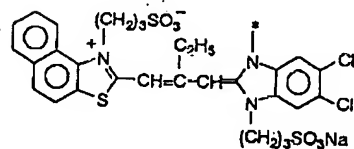
DA-42



DA-43

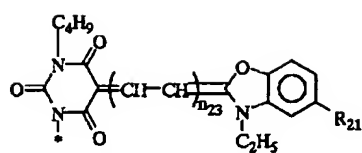


DA-44

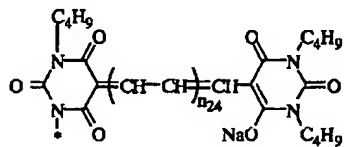


【 0072 】

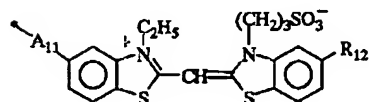
【 化 12 】



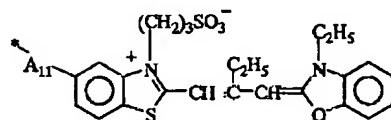
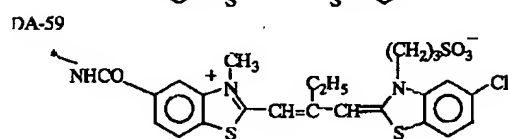
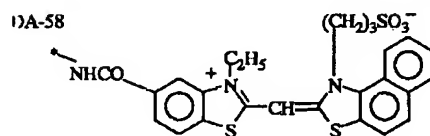
	n_{23}	R_{21}
DA-45	1	H
DA-46	1	$-\text{SO}_3\text{Na}$
DA-47	2	H



	n_{24}
DA-48	0
DA-49	1
DA-50	2



	A_{11}	R_{12}
DA-51	$-\text{O}-$	$-\text{Ph}$
DA-52	$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$	$-\text{Ph}$
DA-53	$-\text{NHCO}-$	$-\text{Ph}$
DA-54	$-\text{NHSO}_2-$	$-\text{Ph}$
DA-55	$-\text{CONH}-$	$-\text{Ph}$
DA-56	$-\text{SO}_2\text{NH}-$	$-\text{Ph}$
DA-57	$-\text{NHCO}-$	$-\text{Cl}$



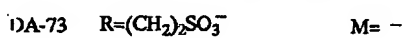
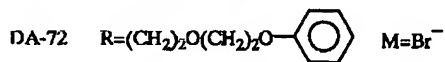
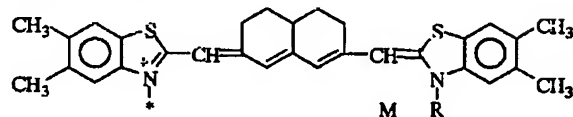
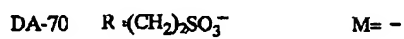
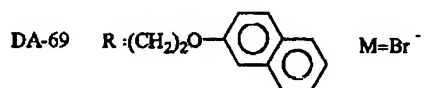
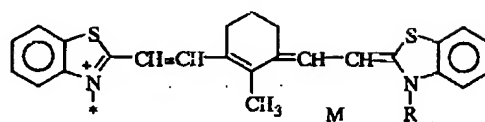
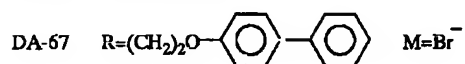
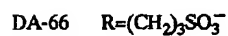
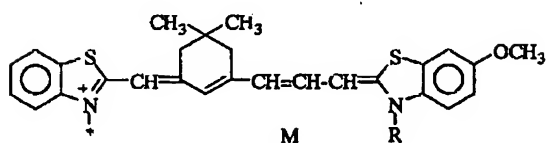
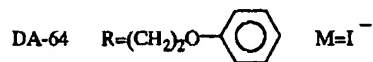
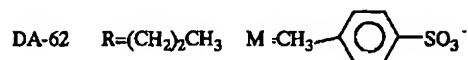
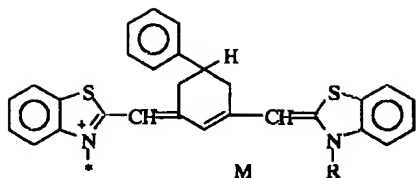
	A_{11}	R_{12}
DA-60	$-\text{NHCO}-$	$-\text{Br}$
DA-61	$-\text{CONH}-$	$-\text{Cl}$

【0073】

【化13】

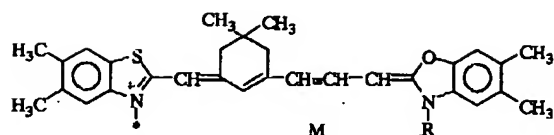
【0074】

【化14】



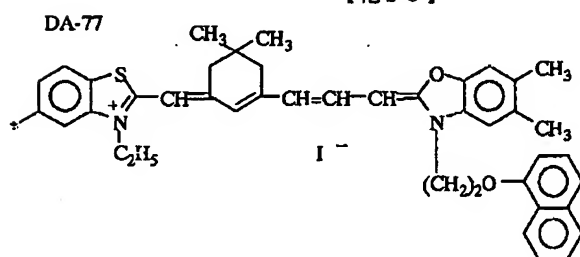
【0075】

【化15】

DA-74 $R = C_2H_5$ $M = Cl_3SO_3^-$ DA-75 $R = (CH_2)_2O$ $M = CH_3SO_3^-$ DA-76 $R = (CH_2)_2CHSO_3^-$ $M = -$

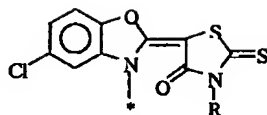
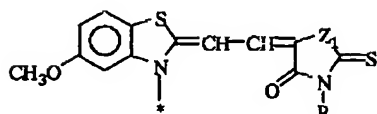
【0076】

【化16】



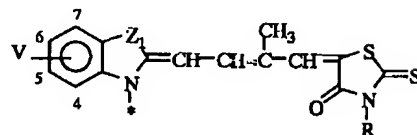
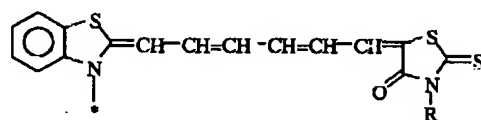
【0077】

【化17】

DA-78 $R = C_2H_5$ DA-79 $R = CH_2CO_2H$ DA-80 $Z_1 = S$, $R = CH_2$

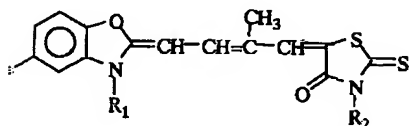
【0078】

【化18】

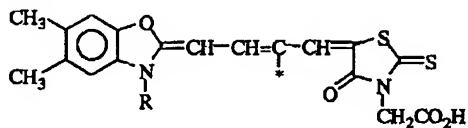
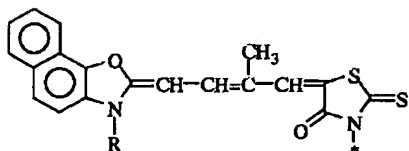
DA-81 $V = 5,6-(CH_3)_2$, $Z_1 = O$, $R = CH_2CO_2H$ DA-82 $V = 6,7$ -ベンゾ, $Z_1 = O$, $R = CH_2CO_2H$ DA-83 $R = C_2H_5$ DA-84 $R = CH_2CO_2H$

【0079】

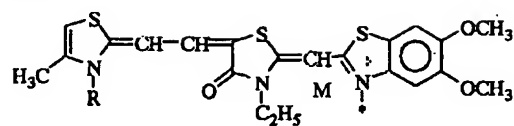
【化19】

DA-87 $Z_1: N-C_2H_5$, $Z_2=O$ 

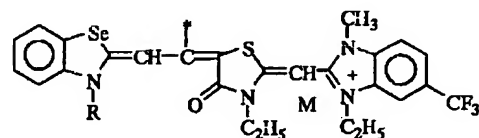
【化20】

DA-91 $R=(CH_2)_3CONHSO_2CH_3$ DA-93 R : $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

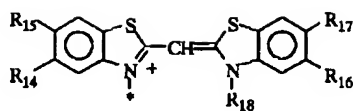
【化21】


$$M=Cl^{-}$$
DA-96 $R = (CH_2)_3SO_3^-$

【化22】


$$M = -$$
CN(CC(=O)O)C1=C(C=C(C=C1S)CC[N+]2CCCC2)[CH-]Cl

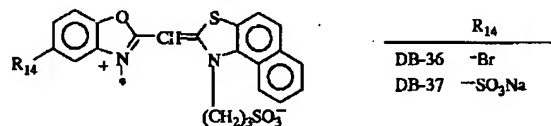
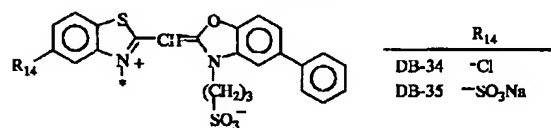
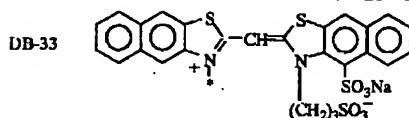
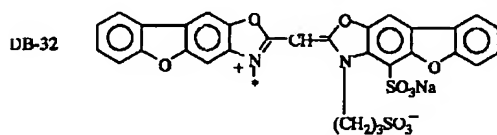
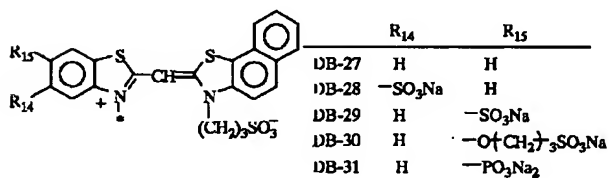
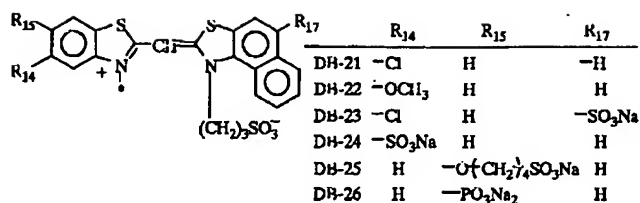
【化23】

残基D₂の例

	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈
DB-1	-Ph	H	-Cl	H	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-2	-Cl	H	-Cl	H	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-3	$-SO_3^-$	H	H	$-SO_3Na$	$-C_2H_5$
DB-4	$-SO_3Na$	H	H	$-SO_3Na$	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-5	H	H	H	$-SO_3Na$	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-6	H	$-O(CH_2)_4SO_3Na$	H	H	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-7	H	$-O(CH_2)_4SO_3Na$	H	$-SO_3Na$	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-8	H	$-PO_3Na_2$	H	H	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-9	H	$-PO_3Na_2$	H	$-PO_3Na_2$	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-10	H	$-OPO_3Na_2$	H	$-SO_3Na$	$-(CH_2)_4SO_3^-$
DB-11	-Ph	H	H	$-SO_3K$	$-(CH_2)_2SO_3^-$
DB-12	-Cl	H	H	$-SO_3^- \cdot HNEt_3$	$-(CH_2)_2CH(OH)CH_2SO_3^-$
DB-13	-Ph	H	H	$-SO_3^-$	$-C_2H_5$
DB-14	-OH	-OH	$-SO_3H$	H	$-(CH_2)_2CH(CH_3)SO_3^-$
DB-15	H	-OH	H	-OH	$-(CH_2)_4SO_3^-$
DB-16	H	$-COO^-$	H	$-COONa$	$-CH_3$
DB-17	H	$-COOK$	H	H	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-18	H	$-C_4H_9-t$	H	$-C_4H_9-t$	$-(CH_2)_3SO_3^-$
DB-19	H	-F	H	-F	$-(CH_2)_2SO_3^-$
DB-20	H	$-O(CH_2)_4SO_3^-$	H	$-O(CH_2)_4SO_3Na$	$-C_4H_9$

【0085】

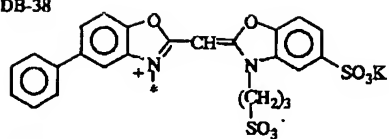
【化24】



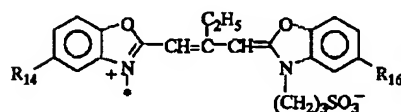
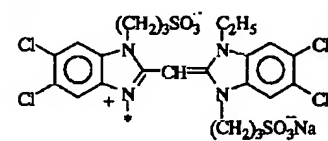
【0086】

【化25】

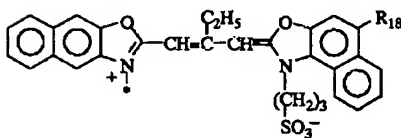
DB-38



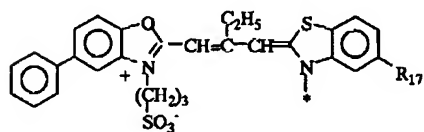
DB-39



	R ₁₄	R ₁₆
DB-40	-Br	-Br
DB-41	-Ph	-Cl
DB-42	-Cl	-Cl
DB-43	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na
DB-44	-Cl	-SO ₃ Na
DB-45	-Ph	-SO ₃ Na
DB-46	-Cl	-OPO ₃ Na ₂
DB-47	-Ph	-PO ₃ Na ₂
DB-48	H	-O(CH ₂) ₃ SO ₃ K

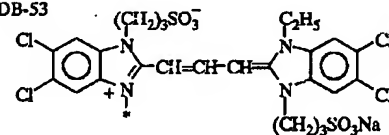


	R ₁₈
DB-49	H
DB-50	-SO ₃ Na



	R ₁₇
DB-51	-CH ₃
DB-52	-SO ₃ Na

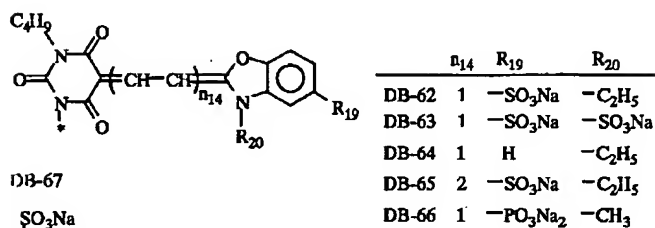
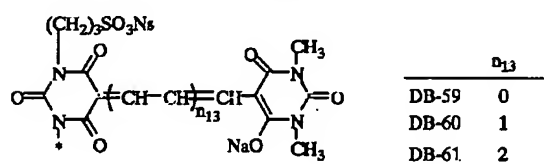
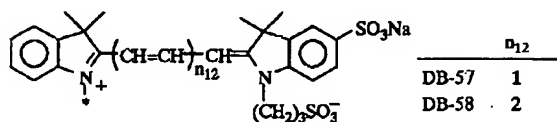
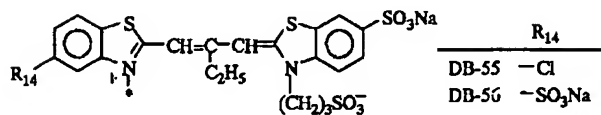
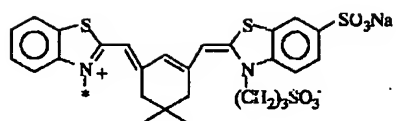
DB-53



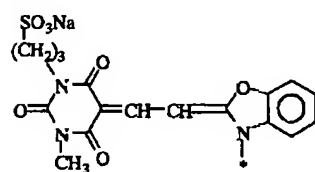
【0087】

【化26】

DB-54

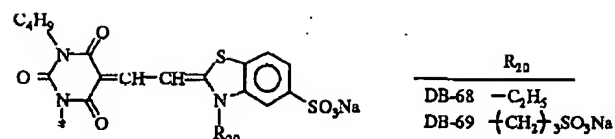


DB-67

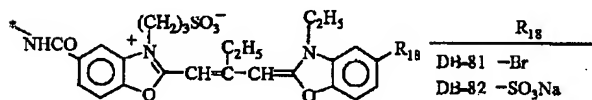
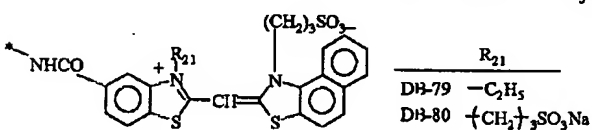
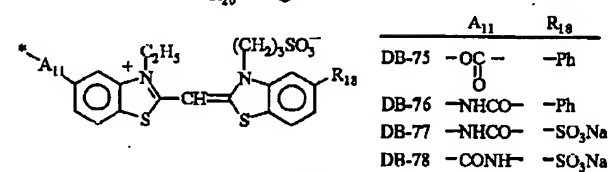
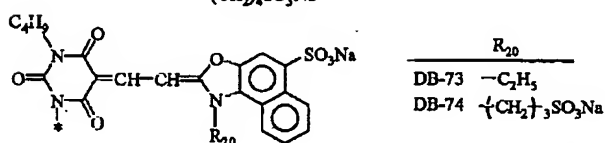
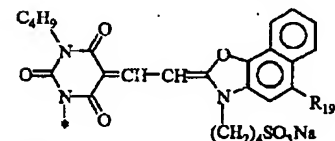
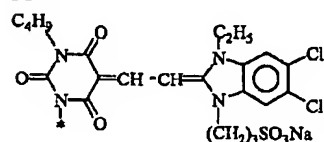


【0088】

【化27】

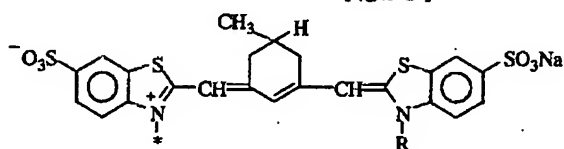
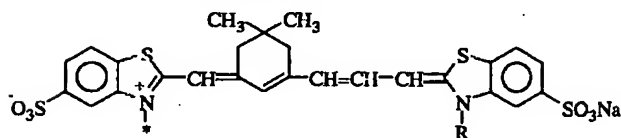


DB-70



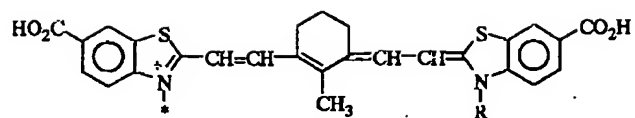
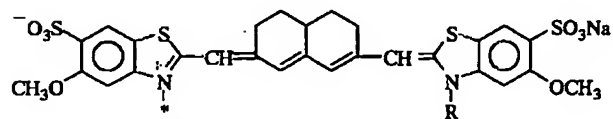
【0089】

【化28】

DB-83 R=C₂H₅DB-84 R=(CH₂)₄SO₃NaDB-85 R=C₂H₅DB-86 R=(CH₂)₃SO₃Na

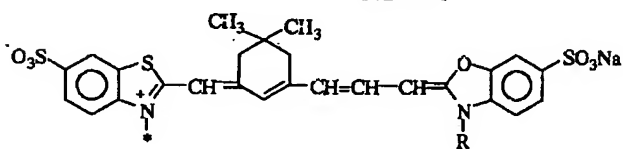
【0090】

【化29】

DB-87 $R = C_2H_5$ DB-88 $R = (CH_2)_2OSO_3^-$ DB-89 $R = nC_5H_{11}$ DB-90 $R = CH_2CO_2H$ DB-91 $R = (CH_2)_2SO_3Na$

【0091】

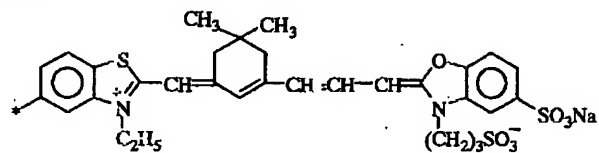
【化30】

DB-92 $R = C_2H_5$ DB-93 $R = (CH_2)_2OH$

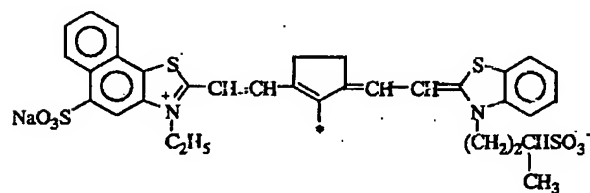
【0092】

【化31】

DB-94

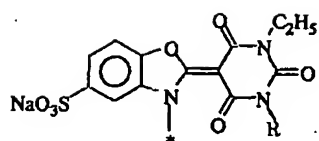
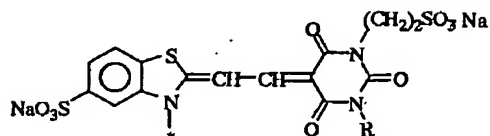


DB-95



【0093】

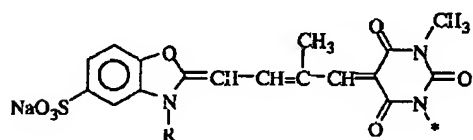
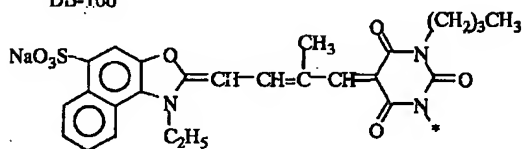
【化32】

DB-96 $R = C_2H_5$ DB-97 $R = (CH_2)_2SO_3Na$ DB-98 $R = C_6H_5$ DB-99 $R = \text{phenyl}$

【0094】

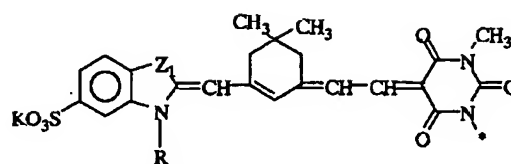
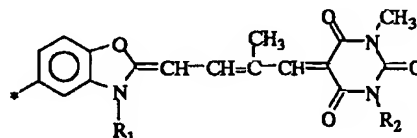
【化33】

DB-100

DB-101 $R = C_2H_5$ DB-102 $R = (CH_2)_3SO_3Na$

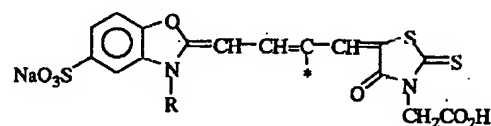
【0095】

【化34】

DB-103 $Z_1 = O, R = C_2H_5$ DB-104 $Z_1 = N-C_2H_5, R = (CH_2)_2OSO_3K$ DB-105 $R_1 = (CH_2)_3SO_3K, R_2 = CH_2CO_2H$ DB-106 $R_1 = (CH_2)_4SO_3Na, R_2 = (CH_2)_2SO_3Na$

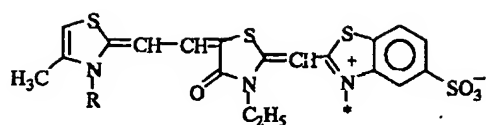
【0096】

【化35】

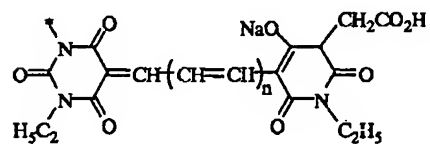
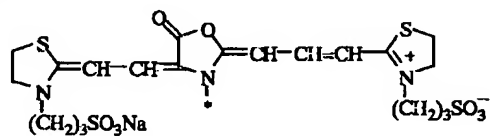
DB-107 $R = C_2H_5$ DB-108 $R = CH_2CO_2H$ DB-109 $R = (CH_2)_3CONHSO_2CH_3$

【0097】

【化36】

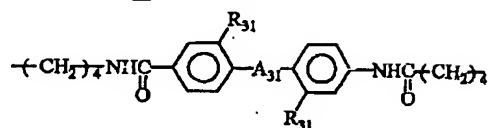
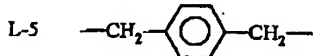
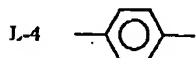
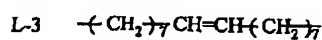
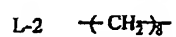
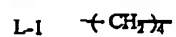
DB-110 $R = C_2H_5$ DB-111 $R = CH_2CO_2H$ DB-112 $R = (CH_2)_3SO_3^- Na$

DB-113

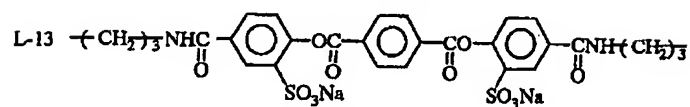
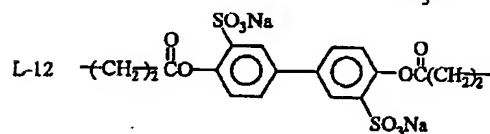
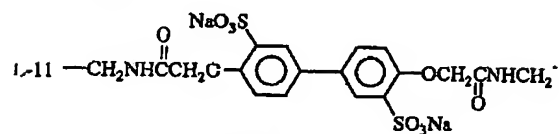
DB-114 $n=3$ DB-115 $n=4$

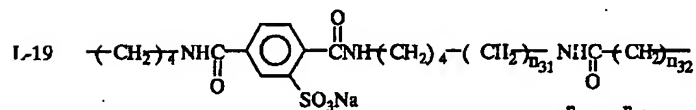
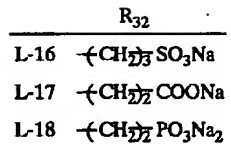
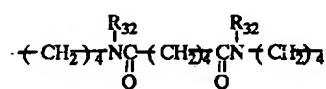
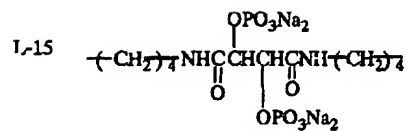
【0098】次に、本発明における一般式(I)の連結鎖
Laの具体例を示す。

【0099】
【化37】

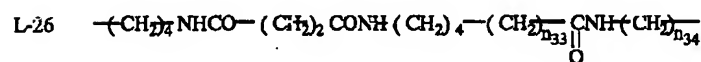
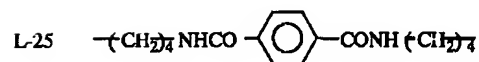
連結鎖Laの例(左側がD₁)

	A ₃₁	R ₃₁
L-6	—	H
L-7	—	$\text{-SO}_3^-\text{HNEt(i-Pr)}_2^+$
L-8	-O-	H
L-9	-O-	$\text{-SO}_3\text{Na}$
L-10	$\text{-SO}_2\text{-}$	H

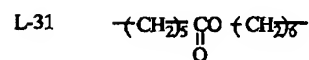
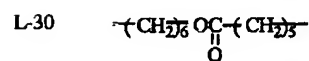


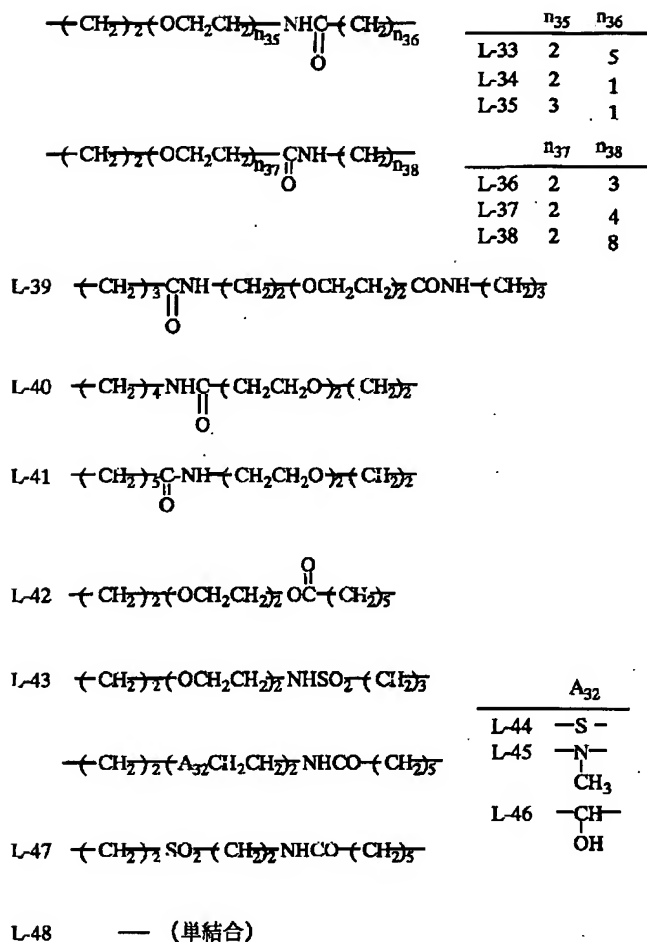


	n_{31}	n_{32}
L-20	4	5
L-21	8	5
L-22	8	1
L-23	4	3
L-24	4	1



	n_{33}	n_{34}
L-27	5	4
L-28	5	8
L-29	1	6





【0102】次に、本発明における一般式 (I) で表される連結色素 D_1 - L a - D_2 (一般式 (I) において、 $q_1 = r_1 = 1$ のとき) の具体例を示す。

【0103】
【化40】

本発明における連結色素D₁-La-D₂(一般式(1)において、q₁=r₁=1)の具体例

	D ₁ —	—La—	—D ₂
D-1	DA-1	L-2	DB-62
D-2	DA-1	L-7	DB-62
D-3	DA-1	L-19	DB-62
D-4	DA-1	L-22	DB-62
D-5	DA-1	L-30	DB-62
D-6	DA-1	L-32	DB-62
D-7	DA-1	L-34	DB-62
D-8	DA-1	L-41	DB-62
D-9	DA-1	L-42	DB-62
D-10	DA-1	L-45	DB-62
D-11	DA-1	L-47	DB-62
D-12	DA-1	L-34	DB-63
D-13	DA-1	L-22	DB-63
D-14	DA-1	L-34	DB-64
D-15	DA-1	L-22	DB-66
D-16	DA-1	L-35	DB-67
D-17	DA-1	L-34	DB-69
D-18	DA-1	L-34	DB-70
D-19	DA-1	L-22	DB-70
D-20	DA-1	L-34	DB-71
D-21	DA-1	L-22	DB-72
D-22	DA-1	L-34	DB-73
D-23	DA-1	L-34	DB-74
D-24	DA-1	L-22	DB-73
D-25	DA-1	L-22	DB-74
D-26	DA-2	L-34	DB-62
D-27	DA-2	L-24	DB-62

【0104】

【化41】

	D ₁	—La—	—D ₂
D-28	DA-9	L-3	DB-62
D-29	DA-9	L-7	DB-62
D-30	DA-9	L-19	DB-62
D-31	DA-9	L-34	DB-62
D-32	DA-9	L-22	DB-62
D-33	DA-9	L-34	DB-63
D-34	DA-9	L-22	DB-63
D-35	DA-9	L-34	DB-69
D-36	DA-9	L-34	DB-70
D-37	DA-9	L-34	DB-71
D-38	DA-9	L-22	DB-71
D-39	DA-9	L-34	DB-73
D-40	DA-9	L-34	DB-74
D-41	DA-9	L-22	DB-73
D-42	DA-9	L-22	DB-74
D-43	DA-53	L-22	DB-62
D-44	DA-58	L-22	DB-62
D-45	DA-35	L-34	DB-62
D-46	DA-35	L-34	DB-65
D-47	DA-27	L-22	DB-65
D-48	DA-17	L-34	DB-65
D-49	DA-37	L-34	DB-65
D-50	DA-39	L-22	DB-65
D-51	DA-45	L-7	DB-64
D-52	DA-9	L-22	DB-59
D-53	DA-35	L-22	DB-60
D-54	DA-17	L-22	DB-61

【0105】

【化42】

	D ₁	—La—	—D ₂
D-55	DA-1	L-2	DB-3
D-56	DA-1	L-5	DB-3
D-57	DA-1	L-7	DB-3
D-58	DA-1	L-19	DB-3
D-59	DA-1	L-33	DB-3
D-60	DA-1	L-20	DB-3
D-61	DA-1	L-42	DB-3
D-62	DA-1	L-47	DB-3
D-63	DA-1	L-33	DB-6
D-64	DA-1	L-20	DB-6
D-65	DA-1	L-21	DB-6
D-66	DA-1	L-33	DB-4
D-67	DA-1	L-20	DB-4
D-68	DA-1	L-33	DB-5
D-69	DA-1	L-20	DB-5
D-70	DA-1	L-33	DB-7
D-71	DA-1	L-21	DB-7
D-72	DA-1	L-20	DB-8
D-73	DA-1	L-21	DB-10
D-74	DA-1	L-33	DB-11
D-75	DA-1	L-33	DB-12
D-76	DA-1	L-20	DB-14
D-77	DA-1	L-30	DB-15
D-78	DA-1	L-37	DB-17
D-79	DA-1	L-20	DB-20
D-80	DA-1	L-33	DB-24
D-81	DA-1	L-33	DB-29
D-82	DA-1	L-20	DB-30
D-83	DA-1	L-33	DB-32
D-84	DA-1	L-33	DB-33

【0106】

【化43】

(参5) 02-169251 (P2002-169251A)

	D ₁	—La—	—D ₂
D-85	DA-2	L-33	DB-6
D-86	DA-2	L-20	DB-6
D-87	DA-2	L-21	DB-6
D-88	DA-2	L-21	DB-3
D-89	DA-2	L-21	DB-5
D-90	DA-2	L-21	DB-29
D-91	DA-9	L-7	DB-3
D-92	DA-9	L-19	DB-3
D-93	DA-9	L-33	DB-3
D-94	DA-9	L-20	DB-3
D-95	DA-9	L-33	DB-4
D-96	DA-9	L-20	DB-4
D-97	DA-9	L-33	DB-5
D-98	DA-9	L-20	DB-5
D-99	DA-9	L-33	DB-7
D-100	DA-9	L-21	DB-7
D-101	DA-9	L-33	DB-6
D-102	DA-9	L-20	DB-6
D-103	DA-9	L-20	DB-8
D-104	DA-9	L-33	DB-24
D-105	DA-9	L-33	DB-29
D-106	DA-9	L-20	DB-32
D-107	DA-53	L-2	DB-77
D-108	DA-58	L-33	DB-3
D-109	DA-35	L-33	DB-3
D-110	DA-35	L-33	DB-45
D-111	DA-27	L-20	DB-53
D-112	DA-17	L-33	DB-55
D-113	DA-37	L-20	DB-57
D-114	DA-39	L-33	DB-52
D-115	DA-60	L-20	DB-82

【0107】

【化44】

	D ₁	—La—	—D ₂	
D-116	DA-1	L-6	DB-1	
D-117	DA-1	L-7	DB-1	
D-118	DA-1	L-19	DB-1	
D-119	DA-2	L-7	DB-2	
D-120	DA-2	L-19	DB-2	
D-121	DA-9	L-7	DB-21	
D-122	DA-9	L-19	DB-21	
D-123	DA-53	L-7	DB-76	
D-124	DA-60	L-19	DB-81	
D-125	DA-62	L-33	DB-83	(但し、対イオンはない)
D-126	DA-67	L-34	DB-85	(但し、対イオンはない)
D-127	DA-66	L-35	DB-100	
D-128	DA-71	L-38	DB-89	(但し、対イオンはない)
D-129	DA-72	L-37	DB-87	
D-130	DA-74	L-33	DB-92	(但し、対イオンはない)
D-131	DA-76	L-34	DB-100	
D-132	DA-78	L-33	DB-96	
D-133	DA-80	L-41	DB-3	
D-134	DA-81	L-33	DB-101	
D-135	DA-82	L-33	DB-100	
D-136	DA-83	L-34	DB-85	
D-137	DA-85	L-35	DB-87	
D-138	DA-88	L-33	DB-103	
D-139	DA-92	L-35	DB-86	
D-140	DA-94	L-33	DB-84	(但し対イオンはNa1つ)
D-141	DA-94	L-35	DB-101	(但し、対イオンはない)
D-142	DA-94	L-34	DB-112	(但し、対イオンはない)
D-143	DA-99	L-34	DB-101	(但し、対イオンはない)
D-144	DA-88	L-33	DB-84	

【0108】本発明においては、上記の具体例以外にも、下記の特許公報等に記載されている連結色素を好ましく用いることができる。特開平9-265144号公報(メチン鎖で連結された色素)、特開平10-226758号公報(オキソノール染料が連結された色素)、特開平10-110107号公報、同10-307358号公報、同10-307359号公報、同10-310715号公報(特定構造の連結色素)、特願平8-31212号明細書、特開平10-204306号公報(特定の連結基を有する連結色素)、特願平11-34444号明細書、同11-34463号明細書、同11-34462号明細書(特定構造の連結色素)、特開2000-81678号公報(反応性基を有する色素を用い乳剤中で生成させた連結色素)、特願2000-244785号明細書、特願2000-268923号明細書、特願2000-268924号明細書、特願2000-268925号明細書、特願2000-282028号明細書、特願2000-282029号明細書、特願2000-282030号明細書(特定構造の連結色素)。

【0109】本発明で用いる連結色素は、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパ

ウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV, partB, 1977刊、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、及び上述した特許・文献(具体例の説明のために引用したもの)などに記載の方法に従って合成することができる。

【0110】本発明においては、前記した本発明における増感色素(連結色素)だけでなく、他の増感色素を用いたり、併用してもよい。本発明における増感色素以外

に用いられる色素としては、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素である。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。

【0111】本発明における増感色素以外に用いられる好ましい色素としては、米国特許第5,994,051号明細書第32~44頁記載、及び米国特許第5,747,236号明細書第30~39頁記載の一般式、及び具体例で示された増感色素が挙げられる。また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号明細書第21~22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの(ただし、n12、n15、n17、n18の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下)とする。)が挙げられる。これらの増感色素は1種で用いてもよいが、2種以上用いてもよく、増感色素を組み合わせることは、特に強色増感の目的でしばしば行われる。その代表例は米国特許2,688,545号明細書、同2,977,229号明細書、同3,397,060号明細書、同3,522,052号明細書、同3,527,641号明細書、同3,617,293号明細書、同3,628,964号明細書、同3,666,480号明細書、同3,672,898号明細書、同3,679,428号明細書、同3,303,377号明細書、同3,769,301号明細書、同3,814,609号明細書、同3,837,862号明細書、同4,026,707号明細書、英国特許1,344,281号明細書、同1,507,803号明細書、特公昭43-49336号公報、同53-12375号公報、特開昭52-110618号公報、同52-109925号公報などに記載されている。

【0112】増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。本発明における分光増感において有用な強色増感剤(例えば、ピリミジリアミノ化合物、トリアジニル

アミノ化合物、アゾリウム化合物、アミノスチリル化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、アザインデン化合物、カドミウム塩)、及び強色増感剤と増感色素との組み合わせは、例えば米国特許3,511,664号明細書、同3,615,613号明細書、同3,615,632号明細書、同3,615,641号明細書、同4,596,767号明細書、同4,945,038号明細書、同4,965,182号明細書、同4,965,182号明細書、同2,933,390号明細書、同3,635,721号明細書、同3,743,510号明細書、同3,617,295号明細書、同3,635,721号明細書等に記載されており、その使用法に關しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

【0113】本発明で用いる増感色素(また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様)を本発明におけるハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば、米国特許2,735,766号明細書、同3,628,960号明細書、同4,183,756号明細書、同4,225,666号明細書、特開昭58-184142号公報、同60-196749号公報等に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び/または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、特開昭58-113920号公報等に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前ならいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号明細書、特開昭58-7629号公報等に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されてもよい。

【0114】本発明で用いる増感色素(また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様)の添加量は、感度やカブリの性能、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより所望の量にすることができ、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり、 10^{-6} ~ 10^{-1} モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-1} モルである。但し、前述したように本発明で用いる増感色素を多層吸着させる場合は、多層吸着するのに必要な量を添加する。

【0115】本発明で用いる増感色素(また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様)は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできる。この際、塩基や酸、界面活性剤な

どの添加物を共存させることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、この化合物の添加方法としては米国特許第3,469,987号明細書などに記載の如き、該化合物を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号公報などに記載の如き、水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号明細書に記載の如き、界面活性剤に化合物を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号公報に記載の如き、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭50-80826号公報に記載の如き、化合物を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが用いられる。その他、乳剤中への添加には米国特許第2,912,343号明細書、同3,342,605号明細書、同2,996,287号明細書、同3,429,835号明細書などに記載の方法も用いられる。

【0116】本発明において光吸収強度とは、単位粒子表面積当たりの増感色素による光吸収面積強度であり、粒子の単位表面積に入射する光量を I_0 、該表面で増感色素に吸収された光量を I としたときの光学濃度 $\text{Log}(I_0 / (I_0 - I))$ を波数(cm^{-1})に対して積分した値と定義する。積分範囲は $5000\text{cm}^{-1} \sim 35000\text{cm}^{-1}$ である。本発明におけるハロゲン化銀写真乳剤は、分光吸収極大波長が 500nm 以上の粒子の場合には光吸収強度が100以上、分光吸収極大波長が 500nm 未満の粒子の場合には光吸収強度が60以上のハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子投影面積の $1/2$ 以上含むことが好ましい。また、分光吸収極大波長が 500nm 以上の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは150以上、さらに好ましくは170以上、特に好ましくは200以上であり、分光吸収極大波長が 500nm 未満の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは90以上、さらに好ましくは100以上、特に好ましくは120以上である。上限は特にないが、好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下、特に好ましくは500以下である。また分光吸収極大波長が 500nm 未満の粒子に関しては、分光吸収極大波長は 350nm 以上であることが好ましい。

【0117】光吸収強度を測定する方法の一例としては、顕微分光光度計を用いる方法を挙げることができる。顕微分光光度計は微小面積の吸収スペクトルが測定できる装置であり、一粒子の透過スペクトルの測定が可能である。顕微分光法による一粒子の吸収スペクトルの測定については、山下らの報告(日本写真学会、1996年度年次大会講演要旨集、15頁)を参照することができる。この吸収スペクトルから一粒子当たりの吸収強度が求められるが、粒子を透過する光は上部面と下部面

の二面で吸収されるため、粒子表面の単位面積当たりの吸収強度は前述の方法で得られた一粒子当たりの吸収強度の $1/2$ として求めることができる。このとき、吸収スペクトルを積分する区間は光吸収強度の定義上は $5000\text{cm}^{-1} \sim 35000\text{cm}^{-1}$ であるが、実験上は増感色素による吸収のある区間の前後 500cm^{-1} 程度を含む区間の積分で構わない。また、光吸収強度は増感色素の振動子強度と単位面積当たりの吸着分子数で一義的に決定される値であり、増感色素の振動子強度、色素吸着量および粒子表面積を求めれば光吸収強度に換算することができる。

【0118】増感色素の振動子強度は、増感色素溶液の吸収面積強度(光学濃度 $\times \text{cm}^{-1}$)に比例する値として実験的に求めることができるので、1M当たりの色素の吸収面積強度を A (光学濃度 $\times \text{cm}^{-1}$)、増感色素の吸着量を B (mol/mol Ag)、粒子表面積を C ($\text{m}^2/\text{mol Ag}$)とすれば、次の式により光吸収強度を誤差10%程度の範囲で求めることができる。

$$\text{光吸収強度} = 0.156 \times A \times B / C$$

この式から光吸収強度を算出しても、前述の定義に基づいて測定された光吸収強度($\text{Log}(I_0 / (I_0 - I))$)を波数(cm^{-1})に対して積分した値)と実質的に同じ値が得られる。光吸収強度を増加させる方法としては、本発明のように色素発色団を粒子表面上に一層より多く吸着させる方法が有効である。

【0119】ここで、色素発色団が粒子表面上に一層より多く吸着した状態として好ましくは、ハロゲン化銀粒子近傍に束縛された色素が一層より多く存在することを意味し、分散媒中に存在する色素を含まない。また、色素発色団が粒子表面上に吸着した物質と共有結合で連結されている場合でも、連結基が非常に長く、色素発色団が分散媒中に存在する場合には光吸収強度を増加させる効果は小さい。また、色素発色団を粒子表面上に一層より多く吸着させる、いわゆる多層吸着においては、粒子表面に直接吸着していない色素によって分光増感が生じることが必要であり、そのためにはハロゲン化銀に直接吸着していない色素から粒子に直接吸着した色素への励起エネルギー又は電子の伝達が必要となる。従って、励起エネルギー又は電子の伝達が10段階を超えて起きる必要がある場合には、最終的な励起エネルギーの伝達効率が低くなるため好ましくない。この一例は、特開平2-113239号公報などのポリマー色素のように色素発色団の大部分が分散媒中に存在し、励起エネルギーの伝達が10段階以上必要な場合が挙げられる。本発明では一分子当たりの色素発色段数は1から3が好ましく、1から2がさらに好ましい。

【0120】ここで述べた発色団とは、理化学辞典(第四版、岩波書店、1987年)、985～986頁に記載の「分子の吸収帯の主な原因となる原子団」を意味し、例えば $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ などの不飽和結合を有する原子団な

ど、いかなる原子団であってもよい。具体的には、一般式 (I) の D_1 及び D_2 で表わされる色素発色団の具体例として挙げた色素発色団が挙げられる。好ましくはポリメチン発色団が挙げられる。ハロゲン化銀粒子への色素発色団の吸着は、好ましくは1.5層以上、さらに好ましくは1.7層以上、特に好ましくは2層以上である。なお、上限は特にないが、10層以下が好ましく、さらに好ましくは5層以下である。

【0121】本発明においてハロゲン化銀粒子表面に発色団が一層より多く吸着した状態とは、該乳剤に添加される共有結合で色素発色団が連結された増感色素のうち、連結しない状態の個々の色素のなかで、ハロゲン化銀粒子表面の色素占有面積が最も小さい色素によって到達する単位表面積当たりの飽和吸着量を一層飽和被覆量とし、この一層飽和被覆量に対して色素発色団の単位表面積当たりの吸着量が多い状態をいう。また、吸着層数は一層飽和被覆量を基準とした時の吸着量を意味する。色素占有面積は、遊離色素濃度と吸着色素量の関係を示す吸着等温線および粒子表面積から求めることができる。吸着等温線は、例えばエー・ハーツ (A. Herz) らのアドソープション フロム アクエアス ソリューション (Adsorption from Aqueous Solution) アドバンシーズ イン ケミストリー シリーズ (Advances in Chemistry Series) No. 17、173頁 (1968年) などを参考にして求めることができる。

【0122】増感色素の乳剤粒子への吸着量は、色素を吸着させた乳剤を遠心分離器にかけて乳剤粒子と上澄みのゼラチン水溶液に分離し、上澄み液の分光吸収測定から未吸着色素濃度を求めて添加色素量から差し引くことで吸着色素量を求める方法と、沈殿した乳剤粒子を乾燥し、一定質量の沈殿をチオ硫酸ナトリウム水溶液とメタノールの1:1混合液に溶解し、分光吸収測定することで吸着色素量を求める方法のいずれかの方法を用いることができる。複数種の増感色素を用いている場合には高速液体クロマトグラフィーなどの手法で個々の色素について吸着量を求めることもできる。上澄み液中の色素量を定量することで色素吸着量を求める方法は、例えばダブリュー・ウエスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054頁 (1952年) などを参考に行うことができる。しかし、色素添加量の多い条件では未吸着色素までも沈降することがあり、上澄み中の色素濃度を定量する方法では必ずしも正しい吸着量を得られないことがあった。一方沈降したハロゲン化銀粒子を溶解して色素吸着量を測定する方法であれば乳剤粒子の方が圧倒的に沈降速度が速いため粒子と沈降した色素は容易に分離でき、粒子に吸着した色素量だけを正確に測定できる。この方法が色素吸着量を求める方法として最も信頼性が高

い。写真性有用化合物の粒子への吸着量も増感色素と同様に測定できるが、可視光域に吸収が小さいため、分光吸収による定量方法よりも高速液体クロマトグラフィーによる定量方法が好ましい。

【0123】ハロゲン化銀粒子表面積の測定方法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して、個々の粒子の形状とサイズを求め算出する方法がある。この場合、平板状粒子において厚みはレプリカの影 (シャドウ) の長さから算出する。透過型電子顕微鏡写真の撮影方法としては、例えば、日本電子顕微鏡学会関東支部編「電子顕微鏡試料技術集」誠実堂新光社1970年刊、バターワース社 (Buttsworths)、ロンドン、1965刊、ピー・ビー・ヒルシュ (P. B. Hirsch) らのエレクトロン マイクロスコープ オブ チン クリスタル (Electron Microscopy of Thin Crystals) を参考にすることができる。他の方法としては、例えばエイ・エム・クラギン (A. M. Kragin) らのジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス (The Journal of Photographic Science) 第14巻、185頁 (1966年)、ジェイ・エフ・パディ (J. F. Paddy) のトランスアクションズ オブ ザ ファラデー ソサイエティ (Transactions of the Faraday Society) 第60巻1325頁 (1964年)、エス・ボヤー (S. Boyer) らのジュナル デ シミフィジク エデフィジコシム ビジヨロジク (Journal de Chimie Physique et de Physicochimie biologique) 第63巻、1123頁 (1963年)、ダブリュー・ウエスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054頁 (1952年)、エイチ・ソーヴエニアー (H. Sauvenier) 編集、イー・クライン (E. Klein) らのインターナショナル・コロキウム (International Colloquium)、リエージュ (Liege)、1959年、「サイエンティフィック フォトグラフィー (Scientific Photography)」などを参考にすることができる。

【0124】色素占有面積は上記の方法で個々の場合について実験的に求められるが、通常、用いられる増感色素の分子占有面積はほぼ 80 \AA^2 付近であるので、簡易的にすべての色素について色素占有面積を 80 \AA^2 としておおよその吸着層数を見積もることもできる。本発明において、ハロゲン化銀粒子に色素発色団が多層に吸着している場合、ハロゲン化銀粒子に直接吸着している、いわゆる1層目の色素発色団と2層目以上の色素発色団の還元電位、及び酸化電位はいかなるものでもよいが、

1層目の色素発色団の還元電位が2層目以上の色素発色団の還元電位の値から0.2Vを引いた値よりも、大きいことが好ましい。還元電位、及び酸化電位の測定は、種々の方法によって行うことが可能であるが、位相弁別式第二高調波交流ポーログラフieverで行うのが、正確な値を求めることができるので好ましい。なお、位相弁別式第二高調波交流ポーログラフieverによる電位の測定法はジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (Journal of Imaging Science)、第30巻、第27頁(1986年)に記載されている。

【0125】また、2層目以上の色素発色団は、発光性色素である場合が好ましい。発光性色素の種類としては色素レーザー用に使用される色素の骨格構造を有するものが好ましい。これらは例えば、前田三男、レーザー研究、第8巻、694頁、803頁、958頁(1980年)及び第9巻、85頁(1981年)及びF. Schaefer著、「Dye Lasers」、Springer(1973年)の中に整理されている。さらに、1層目の色素発色団のハロゲン化銀写真感光材料中における吸収極大波長が2層目以上の色素発色団の吸収極大波長よりも長波長であることが好ましい。さらに、2層目以上の色素発色団の発光が1層目の色素発色団の吸収と重なることが好ましい。また、1層目の色素発色団はJ-会合体を形成した方が好ましい。さらに、所望の波長範囲に吸収および分光感度を有するためには、2層目以上の色素発色団もJ-会合体を形成していることが好ましい。

【0126】二層目色素の励起エネルギーの一層目色素へのエネルギー移動効率は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは60%以上、特に好ましくは90%以上である。ここで二層目色素の励起エネルギーとは、二層目色素が光エネルギーを吸収して生成した励起状態の色素が有するエネルギーを指す。ある分子の有する励起エネルギーが他の分子に移動する場合には励起電子移動機構、フェルスター型エネルギー移動機構(Forster Model)、デクスター型エネルギー移動機構(Dexter Model)等を経て励起エネルギーが移動すると考えられているため、本発明における多層吸着系においても、これらの機構から考えられる効率よい励起エネルギー移動を起こすための条件を満たすことが好ましい。さらに、フェルスター型エネルギー移動機構を起こすための条件を満たすことが特に好ましい。フェルスター型のエネルギー移動効率を高めるためには、乳剤粒子表面近傍の屈折率を低下させることも有効である。二層目色素から一層目色素へのエネルギー移動の効率は、二層目色素励起時の分光増感効率/一層目色素励起時の分光増感効率として求めることができる。

【0127】本発明において用いる用語の意味を以下に記述する。

・色素占有面積：色素一分子当たりの占有面積。吸着等

温線から実験的に求めることができる。本発明で用いる色素が共有結合で色素発色団が連結された色素である場合には、連結しない状態の個々の色素の色素占有面積を基準とする。簡易的には80Å²。

・一層飽和被覆量：一層飽和被覆時の単位粒子表面積当たりの色素吸着量。添加された色素のうち最小の色素占有面積の逆数。

・多層吸着：単位粒子表面積当たりの色素発色団の吸着量が一層飽和被覆量よりも多い状態。

・吸着層数：一層飽和被覆量を基準とした時の単位粒子表面積当たりの色素発色団の吸着量。

【0128】光吸収強度60以上又は100以上のハロゲン化銀写真乳剤粒子を含有する乳剤の増感色素による分光吸収率の最大値A_{max}、および分光感度の最大値S_{max}のそれぞれ50%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは120nm以下であり、さらに好ましくは100nm以下である。またA_{max}およびS_{max}の80%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは20nm以上で、好ましくは100nm以下、さらに好ましくは80nm以下、特に好ましくは50nm以下である。またA_{max}およびS_{max}の20%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは180nm以下、さらに好ましくは150nm以下、特に好ましくは120nm以下、最も好ましくは100nm以下である。A_{max}の50%の分光吸収率を示す最も長波長は、好ましくは460nm～510nm、または560nm～610nm、または640nm～1000nmである。S_{max}の50%の分光感度を示す最も長波長は、好ましくは460nm～510nm、または560nm～610nm、または640nm～1000nmである。

【0129】また、ハロゲン化銀粒子の1層目の増感色素による分光吸収率の最大値をA_{1max}、2層目以降の増感色素による分光吸収率の最大値をA_{2max}としたとき、A_{1max}及びA_{2max}が、400～500nm、又は500～600nm、又は600～700nm、又は700～1000nmの範囲にあることが好ましい。さらに、ハロゲン化銀粒子の1層目の増感色素による分光感度の最大値をS_{1max}、2層目以降の増感色素による分光感度の最大値をS_{2max}としたとき、S_{1max}及びS_{2max}が、400～500nm、又は500～600nm、又は600～700nm、又は700～1000nmの範囲にあることが好ましい。連結色素を用いて多層吸着を実現することができる場合でも、2層目の色素が単量体状態で吸着すると、所望の吸収幅および分光感度幅よりも広くなることある。従って、本発明において好ましくは、所望の波長域で高い感度を実現するために、2層目に吸着する色素がJ-会合体を形成する場合である。さらにJ-会合体は蛍光収率が高く、ストークスシフトも小さいため、光吸収波長の接近した一層目色素へ1層目色素の吸収した光エネルギーをフェルスター型のエネルギー移動で伝達

するのにも好ましい。

【0130】本発明において、2層目以上の色素とは、ハロゲン化銀粒子には吸着しているが、ハロゲン化銀に直接は吸着していない色素のことである。本発明において2層目以上の色素のJ-会合体とは、2層目以上に吸着した色素の示す吸収の長波長側の吸収幅が、色素発色団間の相互作用のない単量体状態の色素溶液が示す吸収の長波長側の吸収幅の2倍以下であると定義する。ここで長波長側の吸収幅とは、吸収極大波長と、吸収極大波長より長波長で吸収極大の $1/2$ の吸収を示す波長とのエネルギー幅を表す。一般にJ-会合体を形成すると単量体状態と比較して長波長側の吸収幅は小さくなることが知られている。単量体状態で2層目に吸着した場合には、吸着位置および状態の不均一性があるため色素溶液の単量体状態の長波長側の吸収幅の2倍以上に大きくなる。したがって、上記定義により2層目以上の色素のJ-会合体を定義することができる。2層目以上に吸着した色素の分光吸収は、該乳剤の全体の分光吸収から1層目色素による分光吸収を引いて求めることができる。1層目色素による分光吸収は、連結しない状態の1層目色素部分のみを添加したときの吸収スペクトルを測定すれば求められる。

【0131】また、連結しない状態の増感色素が多層吸着した乳剤に色素脱着剤を添加して2層目以上の色素を脱着させることで、1層目色素による分光吸収スペクトルを測定することもできる。色素脱着剤を用いて粒子表面から連結しない状態の色素を脱着させる実験では、通常1層目色素は2層目以上の色素が脱着した後に脱着されるので、適切な脱着条件を選べば、1層目色素による分光吸収を求めることができる。これにより、2層目以上の色素の分光吸収を求めることが可能となる。色素脱着剤を用いる方法は、浅沼らの報告（ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー B (Journal of Physical Chemistry B) 第101巻2149頁から2153頁（1997年））を参考にすることができる。本発明では、本発明における前記の連結色素以外の色素を添加しても構わないが、本発明における連結色素の添加量は、好ましくは全色素添加量の50%以上、さらに好ましくは70%以上、最も好ましくは90%以上である。本発明において、多層吸着とは、単位粒子表面積当たりの色素発色団の吸着量が1層飽和被覆量よりも多い状態を意味するので、2つの色素発色団が共有結合で連結された色素として1層分吸着している場合は、2層吸着していることを意味する。

【0132】以下に本発明の熱現像感光材料について詳細に説明する。本発明の熱現像感光材料は一般的には、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダー、並びにその他の任意成分を含む。まず、本発明の熱現像感光材料に用いる非感光性有機銀塩について説明する。本発明に用いることのでき

る有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号公報の第18頁第24行～第19頁第37行、欧州特許公開第0962812A1号公報に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましい。

【0133】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のように定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした（cはbと同じであってもよい。）とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値をx（平均）としたとき、 $x（平均） \geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x（平均） \geq 1.5$ 、より好ましくは $20 \geq x（平均） \geq 2.0$ である。因みに針状とは $1 \leq x（平均） < 1.5$ である。りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。c/bの平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1.05以上4以下、さらに好ましくは1.1以上3以下、特に好ましくは1.1以上2以下である。

【0134】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液

中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号公報、欧州特許公開第0803763A1号公報、欧州特許公開第962812A1号公報を参考にすることができる。

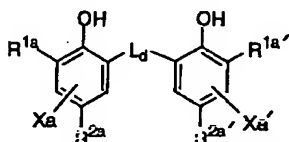
【0135】なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1~30mol%の範囲が好ましく、更に3~20mol%、特に5~15mol%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。本発明において有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1~5g/m²が好ましく、さらに好ましくは1~3g/m²である。

【0136】次に、銀イオンのための還元剤について説明する。本発明の熱現像感光材料は有機銀塩(銀イオン)のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であればよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号0043~0045や、欧州特許公開第0803764A1号公報の第7頁第34行~第18頁第12行に記載されている。本発明で用いる還元剤としては、ビスフェノール類還元剤が好ましく、下記一般式(Ia)で表される化合物がより好ましい。

【0137】

【化45】

一般式(Ia)



【0138】一般式(Ia)において、R^{1a}およびR^{1a'}は各々独立に炭素数1~20のアルキル基を表す。R^{2a}およびR^{2a'}は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。X_aおよびX_{a'}は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。R^{1a}とX_a、R^{1a'}とX_{a'}、R^{2a}とX_a、およびR^{2a'}とX_{a'}は、互いに結合して環を形成してもよい。L_dは-S-基または-CHR^{3a}-基を表す。R^{3a}は水素原子または炭素数1~20のアルキル基を表す。

【0139】一般式(Ia)について詳細に説明する。R^{1a}およびR^{1a'}は各々独立に置換または無置換の炭素数1~20のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子などである。R^{1a}およびR^{1a'}として好ましくは炭素数3~15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などが挙げられる。R^{1a}およびR^{1a'}としてより好ましくは炭素数4~12の3級アルキル基で、その中でもtert-ブチル基、tert-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

【0140】R^{2a}およびR^{2a'}は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。X_aおよびX_{a'}は各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基が挙げられる。R^{2a}およびR^{2a'}は、好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などである。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基である。X_aおよびX_{a'}は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。R^{1a}とX_a、R^{1a'}とX_{a'}、R^{2a}とX_a、およびR^{2a'}とX_{a'}は、互いに結合して環を形成してもよい。この環としては、好ましくは5~7員環であり、より好ましくは飽和の6員環である。

【0141】L_dは-S-基または-CHR^{3a}-基を表す。R^{3a}は水素原子または炭素数1~20の置換または無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。R^{3a}で表される無置換のアルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。R^{3a}で表される置換アルキル基の置換基は、R^{1a}及びR^{1a'}で表されるアルキル基の置換基と同様である。L_dは-S-基または-CHR^{3a}-基を表す。L_d

【0141】L_dは-S-基または-CHR^{3a}-基を表す。R^{3a}は水素原子または炭素数1~20の置換または無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。R^{3a}で表される無置換のアルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。R^{3a}で表される置換アルキル基の置換基は、R^{1a}及びR^{1a'}で表されるアルキル基の置換基と同様である。L_dは-S-基または-CHR^{3a}-基を表す。L_d

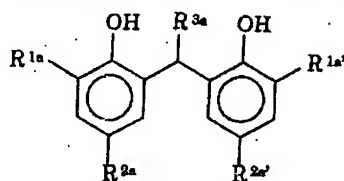
は好ましくは-CHR^{3a}-基である。R^{3a}は水素原子または炭素数1～20のアルキル基である。R^{3a}で表されるアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれであってもよく、また置換されていてもよい。R^{3a}で表されるアルキル基の炭素数は好ましくは1～15である。無置換のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などが挙げられる。R^{3a}として好ましいのは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基である。R^{3a}

として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基である。

【0142】R^{3a}が水素原子である場合、R^{2a}およびR^{2a'}は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。R^{3a}が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、R^{2a}およびR^{2a'}はメチル基であることが好ましい。R^{3a}がとりうる炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。以下に一般式(Ia)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で使用する化合物はこれらに限定されるものではない。

【0143】

【化46】



	R ^{1a}	R ^{1a'}	R ^{2a}	R ^{2a'}	R ^{3a}
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃
7	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
8	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
11	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H
12	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃
13	t-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
14	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
15	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉
16	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
17	i-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₁₁ H ₂₁
18	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
19	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
20	t-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂

【0144】

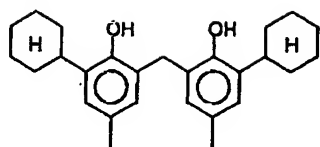
【化47】

	R ^{1a}	R ^{1b}	R ^{2a}	R ^{2b}	R ^{2c}
21	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃
22	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃
23	t-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
24	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OC(CH ₃) ₃
25	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ SC(CH ₃) ₃
26	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
27	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
28	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
29	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
30	t-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
31	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H
32	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃
33	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
34	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H
35	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃
36	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	H
37	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃
38	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
39	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
40	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H
41	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
42	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
43	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
44	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H
45	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃
46	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
47	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
48	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
49	t-C ₄ H ₉	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
50	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

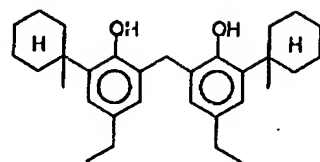
【0145】

【化48】

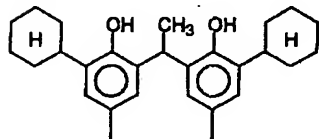
51



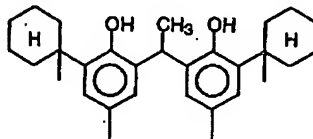
52



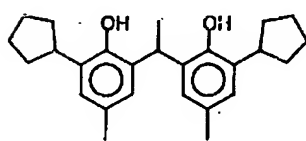
53



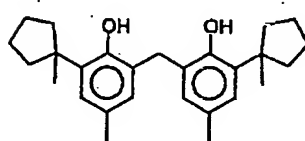
54



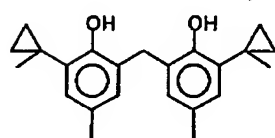
55



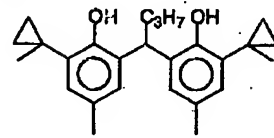
56



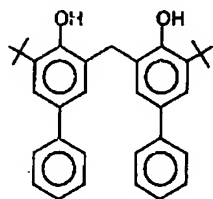
57



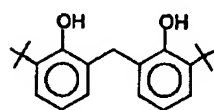
58



59



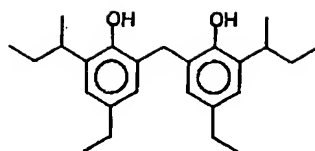
60



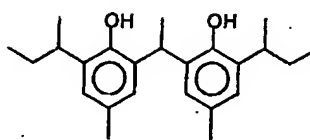
【0146】

【化49】

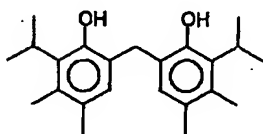
61



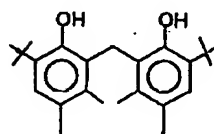
62



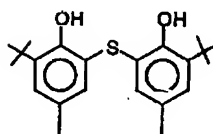
63



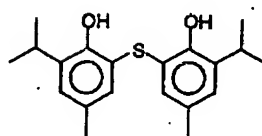
64



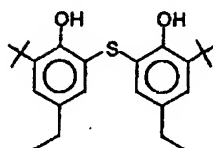
65



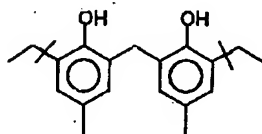
66



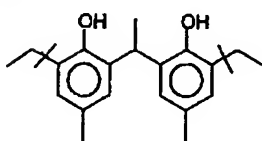
67



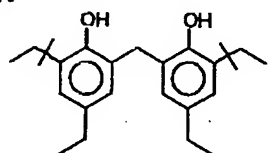
68



69



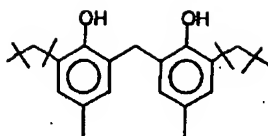
70



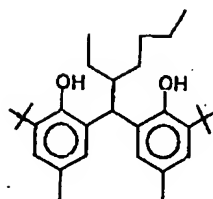
【0147】

【化50】

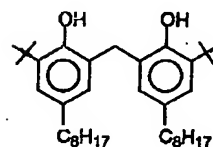
71



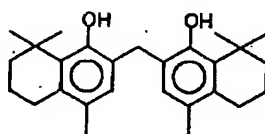
72



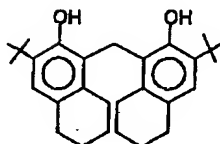
73



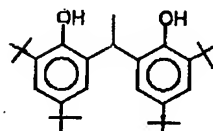
74



75



76



【0148】本発明において還元剤の添加量は0.01～5.0 g/m²であることが好ましく、0.1～3.0 g/m²であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50モル%含まれることが好ましく、10～40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を調製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式（A）で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

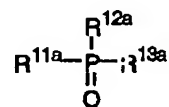
【0149】本発明における還元剤が芳香族性の水酸基（-OH）を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可

能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、>N-H基を持たず、>N-R（RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、>N-H基を持たず、>N-R（RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、>N-H基を持たず、>N-R（RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。本発明において、水素結合性の化合物として特に好ましいものは下記一般式（IIa）で表される化合物である。

【0150】

【化51】

一般式（IIa）



【0151】一般式（IIa）において、R^{11a}、R^{12a}及びR^{13a}はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、R^{11a}、R^{12a}及びR^{13a}のうち任意の2つが互いに結合して環を形成してもよい。R^{11a}、R^{12a}及びR^{13a}が置換基を有する場合の置換基としては

ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などが挙げられる。

【0152】 R^{11a} 、 R^{12a} 及び R^{13a} で表される基の具体的としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などの置換または無置換アルキル基；フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などの置換または無置換アリール基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基などの置換または無置換アルコキ

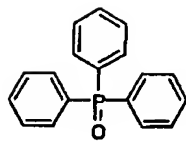
シ基；フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基などの置換または無置換アリールオキシ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基などの置換または無置換アミノ基；2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フラニル基、4-ピペリジニル基、8-キノリル基、5-キノリル基などのヘテロ環基が挙げられる。

【0153】 R^{11a} 、 R^{12a} 及び R^{13a} は、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では R^{11a} 、 R^{12a} 及び R^{13a} のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手することができるという点では R^{11a} 、 R^{12a} 及び R^{13a} が同一の基であることが好ましい。以下に一般式(IIa)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

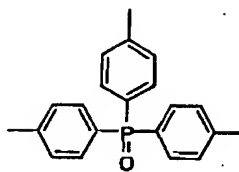
【0154】

【化52】

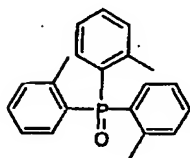
(II-1)



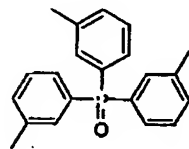
(II-2)



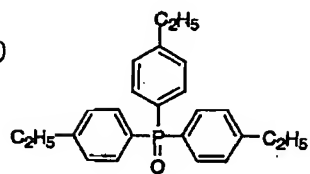
(II-3)



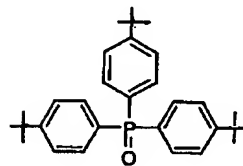
(II-4)



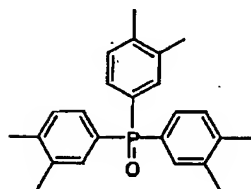
(II-5)



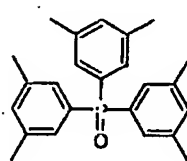
(II-6)



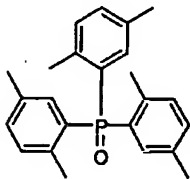
(II-7)



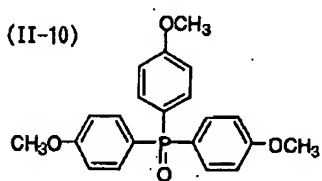
(II-8)



(II-9)

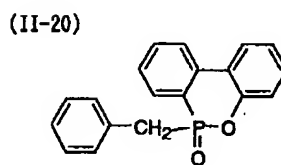
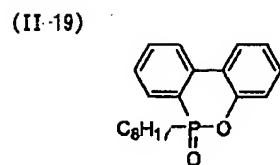
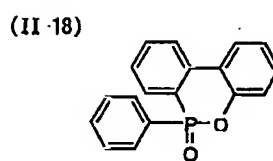
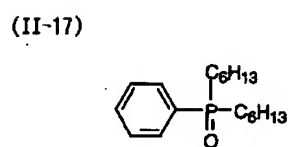
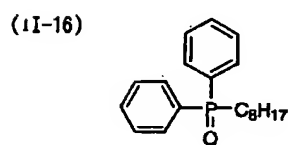
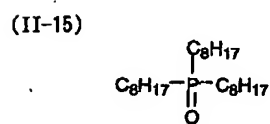
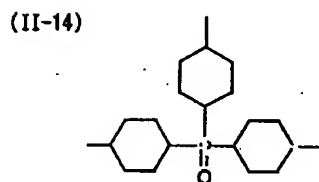
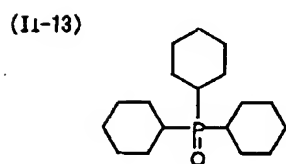
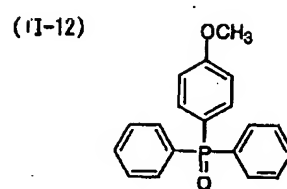
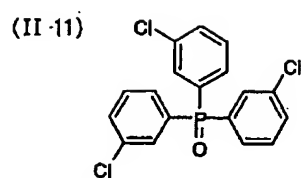


(II-10)



[0155]

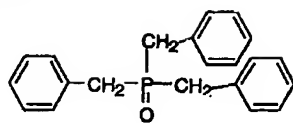
[化53]



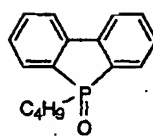
【0156】

【化54】

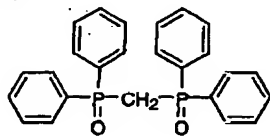
(II-21)



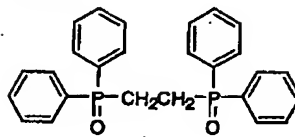
(II-22)



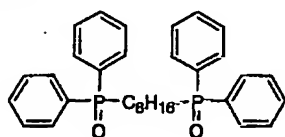
(II-23)



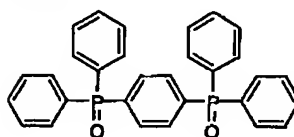
(II-24)



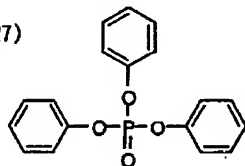
(II-25)



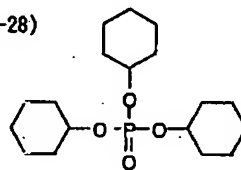
(II-26)



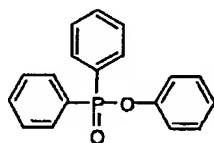
(II-27)



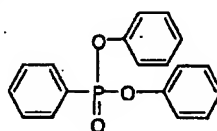
(II-28)



(II-29)



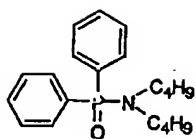
(II-30)



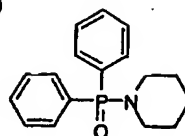
【0157】

【化55】

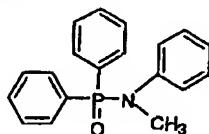
(II-31)



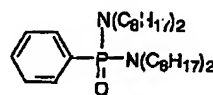
(II-32)



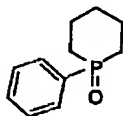
(II-33)



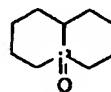
(II-34)



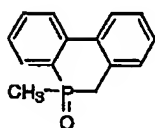
(II-35)



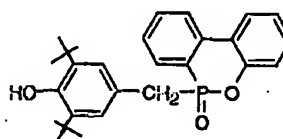
(II-36)



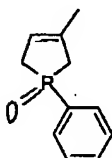
(II-37)



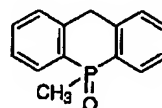
(II-38)



(II-39)



(II-40)



【0158】一般式(IIa)の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、熱現像感光材料中で使用することができる。一般式(IIa)の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と一般式(IIa)の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で分離することができる。このようにして単離した結晶粉末を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と一般式(IIa)の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。一般式(IIa)の化合物は還元剤に対して、1~200モル%の範囲で使用する事が好ましく、10~150モル%の範囲で使用する事がより好ましく、30~100モル%の範囲で使用する事がさらに好ましい。

【0159】次に、本発明の熱現像感光材料に用いるための感光性ハロゲン化銀について説明する。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化

銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特願平11-98708号明細書、同11-84182号明細書記載の方法も好ましい。

【0160】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像

形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.12\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い（100）面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数（100）面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT.Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0161】本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（*n*-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル～ 1×10^{-2} モルが好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル～ 1×10^{-3} モルである。

【0162】六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないた

めには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄（II）の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0163】本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号公報、特開平11-65021号公報段落番号0018～0024、特開平11-119374号公報段落番号0227～0240に記載されている。さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号公報段落番号0046～0050、特開平11-65021号公報段落番号0025～0031、特開平11-119374号公報段落番号0242～0250に記載されている。本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0164】増感色素の使用法については、前記でも説明しているが、さらに以下に説明を述べる。本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103～0109、特開平10-186572号公報の一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書実施例5に記載の色

素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素が挙げられ、また欧州特許公開第0803764A1号公報の第19頁第38行～第20頁第35行、特願2000-86865号明細書、特願2000-102560号明細書等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0165】本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号公報、米国特許第3,877,943号明細書、同第4,873,184号明細書、特開平5-341432号公報、同11-109547号公報、同10-111543号公報等に記載の化合物が挙げられる。本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号公報段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号公報中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物がより好ましい。

【0166】本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、温度としては40～95℃程度が好ましい。本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0167】本発明の熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）を併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、

同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。感光性ハロゲン化銀の添加量は、感光材料1m²当たりの塗布銀量で示して、0.03～0.6g/m²であることが好ましく、0.05～0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.1～0.4g/m²であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル～0.5モルが好ましく、0.02モル～0.3モルがより好ましい。

【0168】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が実質的に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。本発明において、ハロゲン化銀を画像形成層塗布液中へ添加する好ましい時期は、塗布する180分前～直前、好ましくは60分前～10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクで混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0169】次に、本発明の熱現像感光材料で用いるバインダーについて説明する。本発明で用いる有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体であり、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンブ、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニ

ル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類が挙げられる。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0170】本発明の熱現像感光材料における有機銀塩含有層が、溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布、乾燥されて形成される場合であって、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能である場合、特に25℃相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に、熱現像感光材料の性能は向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という用語を使用する。

【0171】また「25℃相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量 W_1 と25℃で絶乾状態にあるポリマーの質量 W_0 を用いて以下のように表すことができる。25℃相対湿度60%における平衡含水率 $=[(W_1-W_0)/W_0] \times 100$ (質量%)含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。本発明で用いるバインダーポリマーの25℃相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%~1.5質量%、さらに好ましくは0.02質量%~1質量%が望ましい。本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を有するものでも単分散の粒径分布を有するものでもよい。

【0172】本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい例としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(オレフィン)類等の疎水性ポリマーを挙げることができる。これらポリ

マーは、直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0173】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)

P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)

P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)

P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)

P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)

P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)

P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)-のラテックス(分子量130000)

P-14;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)-のラテックス(分子量33000)

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA;メチルメタクリレート、EA;エチルアクリレート、MAA;メタクリル酸、2EHA;2エチルヘキシルアクリレート、St;スチレン、Bu;ブタジエン、AA;アクリル酸、DVB;ジビニルベンゼン、VC;塩化ビニル、AN;アクリロニトリル、VDC;塩化ビニリデン、Et;エチレン、IA;イタコン酸。

【0174】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされており、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635、4658、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ

(エステル) 類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10、20、30 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410 438C 2507(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G35 1 G576(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502 L513(以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0175】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との質量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。本発明に用いるラテックスとしては、ガラス転移温度(T_g)が10℃~80℃の範囲にある場合が好ましく、より好ましくは20℃~60℃の範囲である。T_gの異なるラテックスを2種以上ブレンドして使用する場合には、その質量平均T_gが上記の範囲にはいることが好ましい。

【0176】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。本発明における有機銀塩含有層(即ち、画像形成層)は、ポリマーラテックスとを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の質量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層(乳剤層)でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の質量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。本発明における画像形成層の全バインダー量は、0.2~30g/m²、より好ましくは1~15g/m²の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良の

ための界面活性剤などを添加してもよい。

【0177】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。)は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いることができる。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水の他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などが挙げられる(数値は質量%)。本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号公報の第20頁第57行~第21頁第7行に記載のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111~0112に記載されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号明細書の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0178】以下、本発明で好ましく用いられる有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。本発明で好ましく用いられるポリハロゲン化合物は下記一般式(IIIa)で表される化合物である。一般式(IIIa) $Qa-(Ya)_{na}-C(Z^{1a})(Z^{2a})Xb$ 一般式(IIIa)において、Qaは置換基を有していてもよいアルキル基、アリアル基またはヘテロ環基を表し、Yaは2価の連結基を表し、naは0または1を表し、Z^{1a}およびZ^{2a}はハロゲン原子を表し、Xbは水素原子または電子吸引性基を表す。

【0179】一般式(IIIa)のQaで表わされるアルキル基とは、直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~12、特に好ましくは1~6である。アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、アリル、n-プロピル、iso-プロピル、sec-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、sec-ペンチル、iso-ペンチル、tert-ペンチル、tert-オクチル、1-メチルシクロヘキシル等が挙げられる。好ましくは3級のアルキル基である。

【0180】Qaで表わされるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わないが、例えばハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原

子、またはヨウ素原子)、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む、例えばモルホリノ基)、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、カルバゾイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、ニトロ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、スルファモイル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、カルボキシ基またはその塩、スルホ基またはその塩、リン酸基、ヒドロキシ基、4級アンモニウム基等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0181】一般式(IIIa)のQaで表わされるアリール基は単環または縮合環のアリール基であり、好ましくは炭素数6~20、より好ましくは6~16、特に好ましくは6~10であり、フェニル基またはナフチル基が好ましい。Qaで表されるアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わないが、例えば前述のアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。特に好ましいのは、Qaがハメットの σ_p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基である場合である。電子求引性基 σ_p 値は0.2~2.0の範囲が好ましく、0.4~1.0の範囲がより好ましい。具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルホスホリル基、スルホキシド基、アシル基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ホスホリル基等があげられる。より好ましい電子吸引基は、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

【0182】一般式(IIIa)のQaで表されるヘテロ環基としては、ヘテロ環が窒素、酸素および硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1個以上含む5または7員の飽和または不飽和の単環または縮合環であるものが好ましい。ヘテロ環の例としては、好ましくはピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、フタラジン、トリアジン、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベ

ンゾイミダゾール、チアジアゾール、トリアゾール等が挙げられ、さらに好ましくはピリジン、キノリン、ピリミジン、チアジアゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくは、ピリジン、キノリン、ピリミジンである。Qaで表わされるヘテロ環基は置換基を有してもよく、例えばQaで表わされるアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。

【0183】Qaとして特に好ましいのは、上記のハメットの σ_p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基である。Qaの置換基として、拡散性を低下させるために写真用素材で使用されるバラスト基や銀塩への吸着基や水溶性を付与する基を有していてもよいし、互いに重合してポリマーを形成してもよいし、置換基どうしが結合してビス型、トリス型、テトラキス型を形成してもよい。

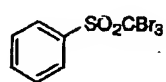
【0184】一般式(IIIa)において、Yaは2価の連結基を表わすが好ましくは $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ であり、特に好ましくは $-\text{SO}_2-$ である。一般式(IIIa)において、naは0または1を表わすが、好ましくは1である。Z^{1a}およびZ^{2a}はそれぞれ独立にハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など)を表すが、Z^{1a}およびZ^{2a}は両方とも臭素原子であることが最も好ましい。Xbは水素原子または電子求引性基を表す。Xbで表される電子求引性基は、ハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取りうる置換基であり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン原子、アシル基、ヘテロ環基等が挙げられる。Xは好ましくは水素原子またはハロゲン原子であり、最も好ましくは臭素原子である。

【0185】一般式(IIIa)のポリハロゲン化合物としては、例えば米国特許第3,874,946号明細書、米国特許第4,756,999号明細書、米国特許第5,340,712号明細書、米国特許第5,369,000号明細書、米国特許第5,464,737号明細書、特開昭50-137126号公報、同50-89020号公報、同50-119624号公報、同59-57234号公報、特開平7-2781号公報、同7-5621号公報、同9-160164号公報、同10-197988号公報、同9-244177号公報、同9-244178号公報、同9-160167号公報、同9-319022号公報、同9-258367号公報、同9-265150号公報、同9-319022号公報、同10-197989号公報、同11-242304号公報、特開2000-2963号公報、同2000-112070号公報、同11-90095号明細書、同11-89773号明細書、同11-205330号明細書等に記載された化合物が挙げられる。以下に一般式(IIIa)で表されるポリハロゲン化合物の具体

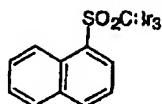
例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0186】

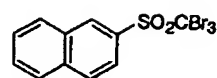
【化56】



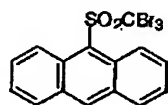
(P-1)



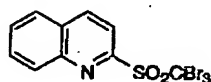
(P-2)



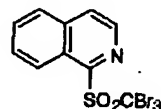
(P-3)



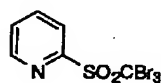
(P-4)



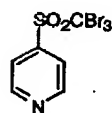
(P-5)



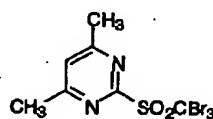
(P-6)



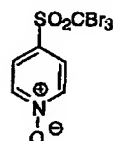
(P-7)



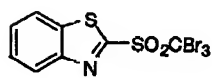
(P-8)



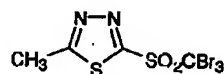
(P-9)



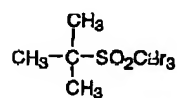
(P-10)



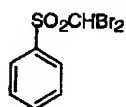
(P-11)



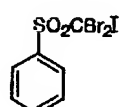
(P-12)



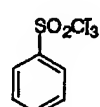
(P-13)



(P-14)



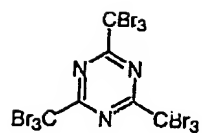
(P-15)



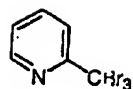
(P-16)

【0187】

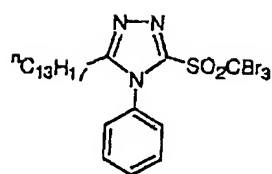
【化57】



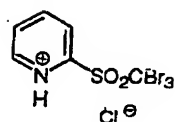
(P-17)



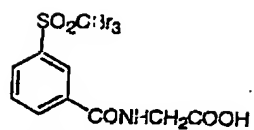
(P-18)



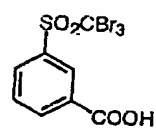
(P-19)



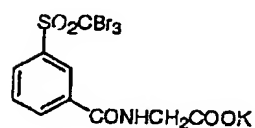
(P-20)



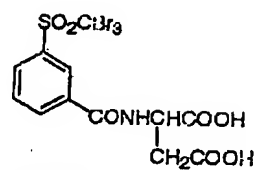
(P-21)



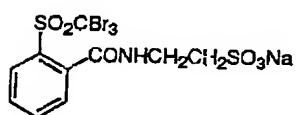
(P-22)



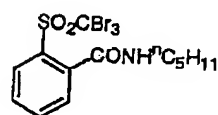
(P-23)



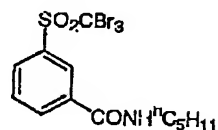
(P-24)



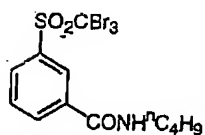
(P-25)



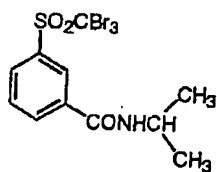
(P-26)



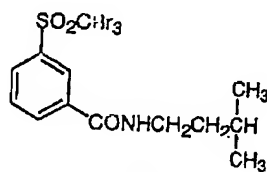
(P-27)



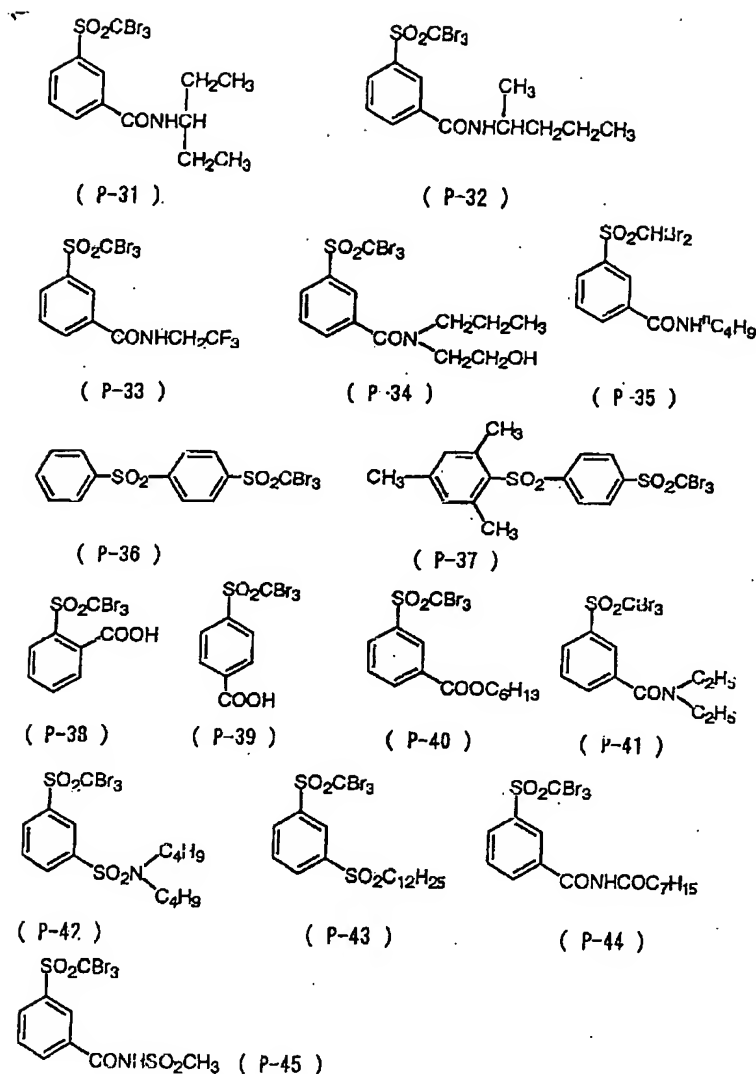
(P-28)



(P-29)



(P-30)



【0189】一般式(IIIa)で表されるポリハロゲン化合物は、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。一般式(IIIa)で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩1モルあたり 10^{-4} ~1モルの範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~0.8モルの範囲で、さらに好ましくは 5×10^{-3} ~0.5モルの範囲で使用することが好ましい。本発明において、カブリ防止剤を熱現像感光材料に含有せしめる方法としては前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物に添加することが好ましい。その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報段落番号0113の水銀(II)塩、同号公報段落番号0114の安息香酸類、特開2000-284399号公報の式(Z)で表されるサリチル酸誘導体、特開2000-221634号公報の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号公報の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号公報の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザ

インデン等が挙げられる。

【0190】本発明の熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する側の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でもよい。

が、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル〜2モルが好ましく、 1×10^{-3} モル〜0.5モルがさらに好ましい。

【0191】本発明には現像を抑制あるいは促進させることによって現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどの目的でメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。このような化合物としては、特開平10-62899号公報の段落番号0067〜0069、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033〜0052、欧州特許公開第0803764A1号公報の第20頁第36〜56行、特願平11-273670号明細書等に記載されているものが挙げられる。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0192】本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054〜0055、欧州特許公開第0803764A1号公報の第21頁第23〜48行、特開2000-35631号公報に記載されており、特に、フタラジノン類(フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン)；フタラジノン類とフタル酸類(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸)との組合せ；フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン)；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

【0193】本発明における感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号公報段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136〜0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)〜(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)〜(V)の化合物(具体的化合物：化21〜化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194〜0195に記載されている。蟻酸や蟻酸塩を強いかわらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0194】本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸

(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料1 m^2 当たりの塗布量)は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1〜500 mg/m^2 が好ましく、0.5〜100 mg/m^2 がより好ましい。

【0195】本発明の熱現像感光材料には、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号公報の段落番号0119〜0120に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール(PVA)を用いることも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン(例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン(例えば新田ゼラチン801)などを使用することができる。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203(以上、クラレ(株)製の商品名)などが挙げられる。保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1 m^2 当たり)としては0.3〜4.0 g/m^2 が好ましく、0.3〜2.0 g/m^2 がより好ましい。

【0196】特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレート(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%)／2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%)／スチレン(8.6質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%)／スチレン(9.0質量%)／ブチルアクリレート(20.0質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%)

%) / アクリル酸 (2.0 質量%) コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021~0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027~0028に記載の技術、特開2000-19678号明細書の段落番号0023~0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。表面保護層 (1 層当たり) の全バインダー (水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む) 塗布量 (支持体 1 m^2 当たり) としては $0.3 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0197】本発明で用いる画像形成層塗布液の調製温度は $30^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましい温度は 35°C 以上 60°C 未満、より好ましい温度は 35°C 以上 55°C 以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が $30^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ に維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。本発明において、画像形成層は、支持体上に一層またはそれ以上の層数で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層 (通常は支持体に隣接した層) 中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含む。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色について、これらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0198】本発明における感光性層には、色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料 (例えば C.I. Pigment Blue 60、C.I. Pigment Blue 64、C.I. Pigment Blue 15:6) を用いることができる。これらについては国際公開 W098/36322号公報、特開平10-268465号公報、同11-338098号公報等に詳細に記載されている。本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から (1) 感光性層の上 (支持体よりも遠い側) に設けられる保護層、(2) 複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3) 感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、

(4) 感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1) または (2) の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、

(3) または (4) の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層については特開平11-65021号公報段落番号0123~0124、特開平11-223898号公報、同9-230531号公報、同10-36695号公報、同10-104779号公報、同11-231457号公報、同11-352625号公報、同11-352626号公報等に記載されている。アンチハレーション層は、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

【0199】可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後に染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号公報等に記載されている。消色染料の添加量は、染料の用途により適宜決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度 (吸光度) が 0.1 を超える量で使用する。光学濃度は、 $0.2 \sim 2$ であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に $0.001 \sim 1 \text{ g/m}^2$ 程度である。なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を 0.1 以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号公報に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を 3°C (deg) 以上低下させる物質 (例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル (フェニル) スルホン) を併用することが熱消色性等の点で好ましい。本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で $300 \sim 450 \text{ nm}$ に吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号公報、同63-104046号公報、同63-103235号公報、同63-208846号公報、同63-306436号公報、同63-314535号公報、特開平01-61745号公報、特願平11-276751号明細書などに記載されている。このような着色剤は、通常、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0200】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。本発明において、搬送性改良のためにマツト剤を添加することが好ま

しく、マット剤については、特開平11-65021号公報段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料1 m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1～400 mg/m^2 、より好ましくは5～300 mg/m^2 である。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかなるでもよいが、ベック平滑度が30秒～2000秒が好ましく、特に40秒～1500秒が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格(JIS) P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒～10秒が好ましく、800秒～20秒が好ましく、さらに好ましくは500秒～40秒である。

【0201】本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報段落番号0128～0130に記載されている。本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが6.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.5以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0202】本発明の熱現像感光材料の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としては、T.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0203】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が実質的に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滯

留時間を所望の時間となるようにしたタンクで混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号公報段落番号0132、溶剤については同号公報段落番号0133、支持体については同号公報段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号公報段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号公報段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号公報段落番号0061～0064や特願平11-106881号明細書段落番号0049～0062に記載されている。

【0204】透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料(例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1)で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のステレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。熱現像感光材料は、モノシート型(受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型)であることが好ましい。熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開W098/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0205】本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M.Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティングが好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに

使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のfigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0206】本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ、25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.15 s^{-1} における粘度は $400\text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 100,000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 20,000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。また、剪断速度 1000 s^{-1} においては $1\text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 200\text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 80\text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比を大きくすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0207】その他、本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764A1号公報、EP883022A1号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-109547号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報、同11-223898号公報、同11-352627号公報も挙げられる。

【0208】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度

としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除去することができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることによる熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0209】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてはレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar⁺、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用されることは言うまでもない。また、本発明の熱現像感光材料は、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料として適用することができる。

【0210】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。また、カラー熱現像感光材料に用いることのできる技術については、特開平6-130607号公報、同6-332134号公報、同6-332136号公報、同6-347970号公報、同7-261354号公報、特願2000-89436号明細書等に記載のものを挙げることができる。

【0211】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、

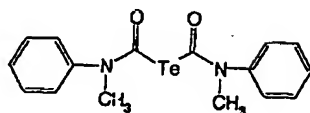
割合、処理内容、処理手順等は、本発明の主旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

<実施例1>実施例1で用いた化合物の構造を以下に示す。

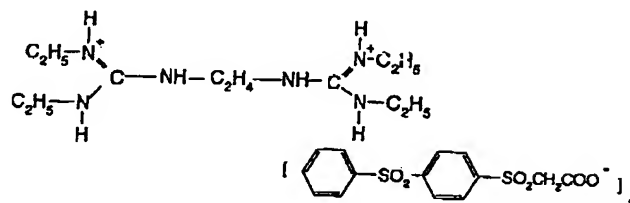
【0212】

【化59】

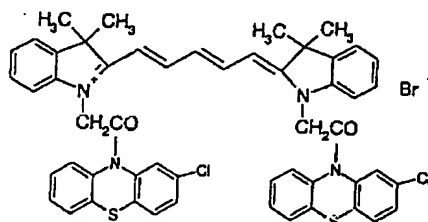
テルル増感剤B



塩基プレカーサー化合物11



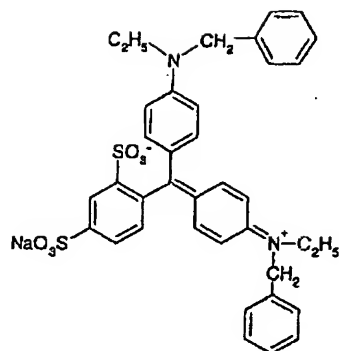
シアニン染料化合物13



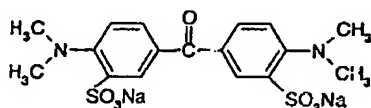
【0213】

【化60】

青色染料化合物14



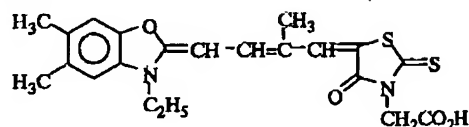
黄色染料化合物15



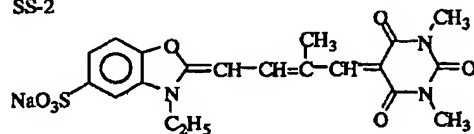
【0214】

【化61】

SS-1



SS-2



【0215】《PET支持体の作成》テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(質量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをベレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。これを、周速の異なるロールを用

い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

《表面コロナ処理》ピラー社製ソリッドステートコロナ

《下塗り支持体の作成》

(1) 下塗り塗布液の作成

処方① (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製、ベスレジンA-515GB (30質量%溶液)	234 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル	
(平均エチレンオキシド数=8.5) (10質量%溶液)	21.5 g
ポリマー微粒子 (綜研化学(株)製、MP-1000、	
平均粒径0.4μm)	0.91 g
蒸留水	744 ml

処方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
(固形分40質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32)	
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-	
トリアジンナトリウム塩 (8質量%水溶液)	20 g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム	
(1質量%水溶液)	10 ml
蒸留水	854 ml

処方③ (バック面側第2層用)

SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9/1質量比、平均粒径0.038μm、	
17質量%分散物)	84 g
ゼラチン (10質量%水溶液)	89.2 g
メトロースTC-5 (信越化学(株)製、2質量%水溶液)	8.6 g
ポリマー微粒子 (綜研化学(株)製、MP-1000)	0.01 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (1質量%水溶液)	10 ml
NaOH (1質量%)	6 ml
プロキセル (ICI社製)	1 ml
蒸留水	805 ml

【0217】《下塗り支持体の作成》上記厚さ175μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (感光性層面) に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m² (片面当たり) になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0218】《バック面塗布液の調製》

(1) 塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製
下記塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホン28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN 10g

処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0216】

を蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製) を用いてビーズ分散し、平均粒径0.2μmの塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

(2) 染料固体微粒子分散液の調製

下記シアニン染料化合物13を9.6gおよびp-ドデシルベンゼンスルフォスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製) を用いてビーズ分散して平均粒径0.2μmの染料固体微粒子分散液を得た。

(3) ハレーション防止層塗布液の調製

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a) 70g、上記染料固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ6.5・) 1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03

g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、下記青色染料化合物14を0.2g、下記黄色染料化合物15を3.9g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0219】(4)バック面保護層塗布液の調製
容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキサイド平均重合度15]0.15g、 $C_8F_{17}SO_3K$ 32mg、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$ 64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合質量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0220】《ハロゲン化銀乳剤の調製》
蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液C及び溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈殿/脱塩/水洗工程を行った。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0221】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素SS-1のメタノール溶液を銀1モル当たり 9×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテル

ル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり 1.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N'-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 3.7×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 4.9×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤を作製した。調製されたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均円相当径42nm、円相当径の変動係数20%のヨード均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0222】上記のハロゲン化銀乳剤の調製において、分光増感色素の種類と添加量を表1のように変更した以外は全く同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製した。さらに、粒子形成中の液温度を変えることによって表1のように平均円相当径を変更し、増感色素及び添加量を表1のように変更し、後述するセンシトメトリーにおいて最適な感度を与えるように化学増感剤の添加量を調整した以外は上記と全く同様にしてハロゲン化銀乳剤の調製を行った。平均円相当径42nmの場合、色素の1層飽和被覆量は 8.6×10^{-3} モル/モルAg、80nmの場合、 4.5×10^{-3} モル/モルAgである。

1

【0223】《塗布液用混合乳剤の調製》上記の核ハロゲン化銀乳剤に対し、ベンゾチアゾリウムヨードイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

【0224】《脂肪酸銀分散物の調製》ベヘン酸(ヘンケル社製、製品名Edenor C22-85R)87.6kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、tert-ブタノール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L(pH4.0)を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温し

た。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調整した。

【0225】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30mS/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定による)

乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zイントラクションチャンバー使用)の圧力を1750kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をイントラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0226】《還元剤の25質量%分散物の調製》還元剤[1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン]10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調整し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.42\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0227】《還元剤錯体の25質量%分散物の調製》還元剤錯体[2,2-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体]10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還

元剤の濃度が25質量%になるように調整し、還元剤錯体分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.46\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0228】《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》メルカプト化合物[1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾール]を5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調整し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0229】《有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1の調製》有機ポリハロゲン化合物[トリプロモメチルナフチルスルホン]5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20質量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20質量%になるように調整し、有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0230】《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、有機ポリハロゲン化合物として、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニル)スルホン)フェニル)スルホン5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2に含まれる有機ポリハロゲン化合物

粒子はメジアン径 $0.38\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0231】《有機ポリハロゲン化合物の26質量%分散物-3の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、有機ポリハロゲン化合物として、トリプロモメチルナフチルスルホン 5kg の代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン 5kg を用い、20質量%MP203水溶液を 5kg とし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が26質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物の26質量%分散物-3に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは 10°C 以下で保管した。

【0232】《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-4の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、有機ポリハロゲン化合物として、トリプロモメチルナフチルスルホン 5kg の代わりにN-ブチル-3-トリプロモメタンズルホンルベンズアミド 5kg を用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-4に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0233】《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》 8kg のクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水 174.57kg に溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液 3.15kg とフタラジン化合物[6-イソプロピルフタラジン]の70質量%水溶液 14.28kg を添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%溶液を調製した。

【0234】《顔料の20質量%分散物の調製》顔料[C.I. Pigment Blue 60]を 64g と花王(株)製デモールNを 6.4g に水 250g を添加しよく混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0235】《SBRラテックス40質量%の調製》限外ろ過(UF)精製したSBRラテックスは以下のようにして得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・

メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が 1.5mS/cm になるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデット-BLを0.22質量%になるよう添加した。更に NaOH と H_4OH を Na^+ イオン: NH_4^+ イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、 $\text{pH}8.4$ に調整した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス、 $T_g=17^\circ\text{C}$)

平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度45質量%、 25°C 相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度 4.2mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(40質量%)を 25°C にて測定)、 $\text{pH}8.2$

【0236】《乳剤層(感光性層)塗布液の調製》上記で得た顔料の20質量%分散物を 1.1g 、脂肪酸銀分散物 10.3g 、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液 5g 、還元剤の25質量%分散物 25g 、有機ポリハロゲン化合物分散物-1,-2,-3を5:1:3(質量比)で総量 16.3g 、メルカプト化合物の10質量%分散物 6.2g 、限外ろ過(UF)精製し、 pH 調整したSBRラテックス($T_g:17^\circ\text{C}$)40質量%を 106g 、フタラジン化合物の5質量%溶液 18ml を添加し、塗布直前に前述の塗布液用混合乳剤 10g を添加し、よく混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ 70ml/m^2 となるように送液し、塗布した。上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、 40°C (No.1ローター、 60rpm)で $85[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した 25°C での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20 $[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【0237】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液 772g 、顔料の20質量%分散物 5.3g 、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液 226g に、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を 2ml 、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を 10.5ml 、総量 880g になるように水を加え、 pH が7.5になるように NaOH で調整して中間層塗布液とし、 10ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計 40°C (No.1ローター、 60rpm)で $21[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【0238】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン 64g を水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液 80g 、フタル酸の10質量%メタノール溶液を 23ml 、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液 23ml 、 0.5mol/L 濃度の硫酸を 28ml 、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を 5ml

1、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で17[mPa・s]であった。

【0239】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2質量%水溶液を32ml、エアゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径6.4μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で9[mPa・s]であった。

【0240】《熱現像感光材料の作成》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層(ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m²)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料(表1に記載)を作成した。塗布乾燥条件は以下のとおりである。塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、25℃で相対湿度40~60%で調湿した後、膜面を70~90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0

であった。

【0241】《評価》

(1) 写真性能の評価

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPL(最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載)にて、調製した熱現像感光材料を露光・熱現像(約120℃)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、Dmin(カブリ)及び感度で評価した。感度は、Dminより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数から求め、熱現像感光材料の試料1を100とした相対値で表した。

(2) システム環境依存性の評価

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを、恒温恒湿室に設置し、32℃相対湿度80%、32℃相対湿度10%、13℃相対湿度80%、13℃相対湿度25%の4条件において、写真材料を露光・熱現像し、得られた画像の評価を濃度計により行った。濃度1.0付近を与えるある露光量に対して実際に得られた濃度を測定し、4つの条件での出力濃度の中で最大値と最小値の差をもって比較した。

【0242】(3) 色素発色団の吸着層数の評価

色素吸着量は、得られた液体乳剤を10,000rpmで10分間遠心沈降させ、沈殿を凍結乾燥した後、沈殿0.05gを25%チオ硫酸ナトリウム水溶液25mlとメタノールを加えて50mlにした。この溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析し、色素濃度を定量して求めた。このようにして求めた、色素吸着量と1層飽和被覆量から色素の吸着層数を求めたが、ここでは、色素発色団の吸着層数に換算して示した。すなわち、2個の色素発色団を有する連結色素の吸着層数が1の場合は、色素発色団の吸着層数は2となる。

(4) 光吸収強度の評価

単位面積当たりの光吸収強度の測定は、得られた乳剤をスライドガラス上に薄く塗布し、カールツァイス株式会社製の顕微分光光度計MSP65を用いて以下の方法でそれぞれの粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定して、吸収スペクトルを求めた。透過スペクトルのリファレンスは粒子の存在しない部分を、反射スペクトルは反射率の分かっているシリコンカーバイドを測定してリファレンスとした。測定部は直径1μmの円形アパーチャー部であり、粒子の輪郭にアパーチャー部が重ならないように位置を調整して10000cm⁻¹(1000nm)から28000cm⁻¹(357nm)までの波数領域で透過スペクトル及び反射スペクトルを測定し、1-T(透過率)-R(反射率)を吸収率Aとして吸収スペクトルを求めた。さらにこれからハロゲン化銀の吸収を差し引いて吸収率A'とし、-Log(1-A')を波数(cm⁻¹)に対して積分した値を1/2にして単位表面積当たりの光吸収強度とした。積分範囲は10000cm⁻¹から28000cm⁻¹までである。この

際、光源はタングステンランプを用い、光源電圧は8Vとした。光照射による色素の損傷を最小限にするため、一次側のモノクロメータを使用し、波長間隔は2nm、スリット幅を2.5nmに設定した。200粒子について

吸収スペクトルおよび光吸収強度を求め、平均値で評価した。以上の結果を表1にまとめて示す。

【0243】

【表1】

表 1

試料	平均円相当径	増感色素	添加量 (mol/molAg)	感度	システム環境依存性	色素発色団の吸着層数	光吸収強度	備考
1	42	SS-1	8.8×10^{-3}	100(基準)	0.22	0.91	85	比較
2	42	SS-1	17.6×10^{-3}	98	0.23	0.91	84	比較
3	42	SS-2	8.8×10^{-3}	3	0.24	0.05	3	比較
4	42	SS-1/ SS-2	8.8×10^{-3} / 8.8×10^{-3}	95	0.24	0.90	81	比較
5	42	D-134	8.8×10^{-3}	185	0.03	1.95	181	本発明
6	42	D-135	8.8×10^{-3}	182	0.04	1.91	178	本発明
7	42	D-144	8.8×10^{-3}	178	0.05	1.87	172	本発明
8	80	SS-1	4.7×10^{-3}	110	0.22	0.91	84	比較
9	80	D-134	4.7×10^{-3}	180	0.05	1.90	176	本発明

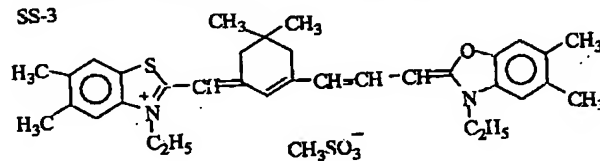
【0244】表1の試料1～9から、本発明で用いる増感色素（連結色素）は比較色素に比べて、非常に高感度であり、かつシステム環境依存性が0.03～0.05と少なく優れていることが分かる。また、本発明で用いる増感色素は色素発色団の吸着層数が1より大きく、同時に光吸収強度も大きいことが分かる。また、試料1、5と試料8、9との対比から、本発明のハロゲン化銀乳剤の平均円相当径は、80nmよりも42nmの方が高感度でシステム環境依存性が少なく、より好ましいことが分かる。なお、試料1および5の乳剤をテル増感剤の代わりに硫黄増感剤で増感した以外は同様な試料1'及び5'とした。このとき、試料1'の感度を100とした場合、試料5'の感度は180であった。表1からテル増感した場合、試料1の感度100に対して試料5の感度は185であり、本発明においてハロゲン化銀乳剤がテル増感されている場合がより好ましいこ

とが分かる。

【0245】＜実施例2＞特開2000-122206号公報の実施例5の熱現像感光材料の系における比較色素Aのかわりに下記のSS-3を1層飽和被覆量の1.1倍量で用いたものと、本発明における連結色素D-130をSS-3と等モル数で用いたものを、それ以外は全く同様にして熱現像感光材料の試料を作製し、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、SS-3を用いた試料は、光吸収強度=83、分光吸収極大=770nm、吸着層数=0.88、感度=100（基準）であるのに対して、D-130を用いた試料は、光吸収強度=175、分光吸収極大=770nm、吸着層数=1.88、感度=171であり、いずれの評価においても優れていることは明らかであった。

【0246】

【化62】



【0247】＜実施例3＞特開平6-130607の実施例1における比較色素Aのかわりに、下記のSS-4を1層飽和被覆量の1.1倍量で用いたものと、本発明における連結色素D-125をSS-4と等モル数で用いたものを、それ以外は全く同様にして熱現像感光材料の試料を作製し、上記実施例1と同様に評価を行った。その結果、SS-4を用いた試料は、光吸収強度=90、分光吸収極大=750nm、吸着層数=0.93、感度=100（基準）であるのに対して、D-125を用いた試料は、光吸収強度=188、分光吸収極大=7

50nm、吸着層数=1.9、感度=189といずれの評価においても優れていることは明らかであった。また、D-125を用いた試料においては、1層目、2層目の色素発色団ともJ-会合体を形成し、鋭い分光感度分布を示した。

【0248】

【化63】

SS-4

